

Kontrollierte Fällung von CaCO_3 in einem modular aufgebauten Kristallisationsreaktor

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Holger Nebel

aus Bochum

Institut für Anorganische Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

2008

**Auch ist das Suchen und Irren gut,
denn durch Suchen und Irren lernt man.**

J. W. von Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2005 bis August 2008 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Epple am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. M. Epple

Prof. Dr. C. Mayer

Vorsitzender: Prof. Dr. H. W. Siesler

Tag der Disputation : 25. November 2008

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	7
2. THEORETISCHER HINTERGRUND	9
2.1 Die klassische Kristallisationstheorie	9
2.1.1 Die Keimbildung.....	9
2.1.2 Das Kristallwachstum	13
2.1.3 Das dendritische Wachstum.....	19
2.2 Biomineralisation.....	20
2.2.1 Einleitung	20
2.2.2 Grundprinzipien der Biomineralisation	22
2.3 Methoden.....	30
2.3.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	30
2.3.2 Elementaranalyse (EA)	30
2.3.3 Infrarotspektroskopie (IR)	31
2.3.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)	31
2.3.5 Rasterelektronenmikroskopie (SEM/REM)	33
2.3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	34
2.3.7 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	34
2.3.8 Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	35
2.4 Calciumcarbonat	37
2.4.1 Einleitung	37
2.4.2 Calcit	41
2.4.3 Aragonit	43
2.4.4 Vaterit	46
3. SYNTHESE DER WASSERFREIEN POLYMORPHEN CALCIUMCARBONAT-PHASEN UND MG-ACC.....	48
3.1 Einleitung	48
3.2 Kristallisation von Calciumcarbonat	48
3.3 Synthese von Aragonit und Vaterit	49
3.4 Synthese von Calcit	53
3.5 Synthese von Mg-ACC.....	56

3.6 Charakterisierung der vier Calciumcarbonat-Produkte des modularen Kristallisationsreaktors	57
3.7 Zusammenfassung.....	69
4. FÄLLUNGSEXPERIMENTE	71
4.1 Einleitung	71
4.2 Einfluss der nachträglichen Änderung der Temperatur auf die Kristallisation von Calciumcarbonat	72
4.2.1 Einleitung.....	72
4.2.2 Temperaturvariationen bei geöffnetem Rührreaktor	73
4.2.3 Temperaturvariationen bei halbvollem Rührreaktor	94
4.2.4 Temperaturvariationen bei vollem Rührreaktor	108
4.2.5 Diskussion der Ergebnisse der Temperaturexperimente	122
4.3 Einfluss der nachträglichen Änderung des pH-Wertes mit HCl auf die Kristallisation von Calciumcarbonat	129
4.3.1 Einleitung.....	129
4.3.2 Charakterisierung der Fällungsserie bei 1 °C	130
4.3.3 Charakterisierung der Fällungsserie bei 40 °C	134
4.3.4 Charakterisierung der Fällungsserie bei 80 °C	138
4.3.5 Diskussion der Ergebnisse der pH-Experimente mit HCl	142
4.4 Einfluss der nachträglichen Änderung des pH-Wertes mit NaOH auf die Kristallisation von Calciumcarbonat	145
4.4.1 Einleitung.....	145
4.4.2 Charakterisierung der Fällungsserie bei 1 °C	146
4.4.3 Charakterisierung der Fällungsserie bei 40 °C	151
4.4.4 Charakterisierung der Fällungsserie bei 80 °C	155
4.4.5 Diskussion der Ergebnisse der pH-Experimente mit NaOH	159
4.5 Einfluss der Verdünnung mit Wasser auf die Kristallisation von Calciumcarbonat	162
4.5.1 Einleitung.....	162
4.5.2 Charakterisierung der Fällungsserie bei 1 °C	166
4.5.3 Charakterisierung der Fällungsserie bei 40 °C	171
4.5.4 Charakterisierung der Fällungsserie bei 80 °C	176
4.5.5 Diskussion der Ergebnisse der Verdünnungsexperimente mit Wasser	180
5. CHARAKTERISIERUNG DES STACHELS EINER SEEFEDER	183
5.1 Einleitung	183
5.2 Untersuchungsmethoden und Ergebnisse.....	184

5.2.1 Infrarotspektroskopie	184
5.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	187
5.2.3 Thermogravimetrie (TG)	194
5.2.4 Elementaranalyse (EA)	200
5.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	201
5.2.6 Zusätzliche Untersuchungen	208
5.3 Diskussion der Ergebnisse	209
6 UNTERSUCHUNG DER KORALLE POCILLOPORA.....	211
6.1 Einleitung	211
6.2 Untersuchungsmethoden und Ergebnisse.....	213
6.2.1 Infrarotspektroskopie (IR)	214
6.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	217
6.2.3 NMR-Spektroskopie	220
6.2.4 EDX-Spektroskopie	226
6.2.5 Elementaranalyse	227
6.2.6 Thermogravimetrie	230
6.2.7 Zusätzliche Untersuchungen	232
6.3 Diskussion der Ergebnisse	233
7. ZUSAMMENFASSUNG	235
8. LITERATURVERZEICHNIS	238
9. LEBENSLAUF	250
9.1 Publikationen	251
9.2 Konferenzbeiträge	251
10. DANKSAGUNG	252
11. EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	255
12. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	256

1. Einleitung

Calciumcarbonat ist eine der wichtigsten Substanzen auf der Erde. Es kommt in den drei wasserfreien polymorphen Mineralen Aragonit, Calcit und Vaterit,^[1] den pseudopolymorphen Phasen Monohydrocalcit^[2-4] und Ikaite^[3-5] und als amorphes Calciumcarbonat (ACC) vor. Die Erdoberfläche ist zu sieben Prozent von CaCO_3 bedeckt.^[6] Es ist ein wichtiges Industrieprodukt in der chemischen Industrie,^[7, 8] Papierindustrie,^[7-11] Kosmetikindustrie,^[12] Medizin,^[13, 14] Lebensmittelindustrie,^[13, 15] Metallindustrie,^[15] Baustoffindustrie,^[15] Landwirtschaft^[15] und bei der Wasseraufbereitung.^[15-19] Das Calciumcarbonat ist auch eine der wichtigsten anorganischen Feststoffkomponenten in der Biomineralisation.^[20, 21] Es kommt z. B. in Muscheln,^[22-24] Schwämmen,^[25-29] Schalen von Weichtieren^[21, 30-32] und Korallen^[33-36] vor.

Die Kristallisation von Calciumcarbonat ist trotz jahrzehntelanger Forschung immer noch nicht vollständig verstanden. Ein großes Problem ist der geringe Unterschied der Kristallisationsenthalpien,^[37-40] der die Synthese der einzelnen wasserfreien polymorphen Phasen erschwert. Die Überwindung dieses Problems steht im Fokus der Forschung. Ein Schwerpunkt in der Calciumcarbonat-Forschung beschäftigt sich mit der Synthese der wasserfreien polymorphen Phasen durch Fällung mit Hilfe von Zusätzen, wie z. B. Polymeren,^[41-45] Aminosäuren bzw. Proteinen,^[41, 46-50] Kationen.^[51-59] Diese Zusätze tragen wenig zum Verständnis der klassischen Kristallisation von CaCO_3 bei, da der Einfluss dieser Zusätze nur phänomenologisch verstanden ist. Dies führte zu einem Trend in der Calciumcarbonat-Forschung, in der verschiedenste Zusätze eingesetzt und deren Auswirkungen auf Phase und Morphologie beschrieben werden.

Um weitere Einsichten in die Kristallisation zu erhalten, wurde hier ein modularer Kristallisationsreaktor entwickelt, der die phasenreine Synthese der wasserfreien Calciumcarbonatphasen ohne jegliche Zusätze ermöglicht. Eine zusätzliche Anforderung an diese Kristallisationsanlage war, dass die Synthese

1. Einleitung

der Calciumcarbonat-Polymorphe in einem kontinuierlichen Prozess stattfinden sollte. So war es möglich, die Produkte bei gleicher Qualität in großen Mengen herzustellen.

Im Weiteren wurde untersucht, wie die Bildung der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und deren Morphologie durch spätere Änderung der Temperatur, Änderung des pH-Wertes und durch nachträgliche Verdünnung der Dispersion nach der Kristallisation beeinflusst werden. Hier konnten so genannte *Superstructures* erzeugt werden, die unter anderem einen Aufschluss über die Bildung der Calciumcarbonatphasen geben.

Im Rahmen der Biomineralisation wurde der Aufbau des Stachels einer Seefeder untersucht. Dies war eine Kooperation mit Herrn Dr. Ehrlich von der TU Dresden. Es war bekannt, dass die organische Matrix des Stachels Collagen ist, jedoch war unklar, woraus die anorganische Phase besteht. Die Untersuchungen zeigten, dass der Stachel ein Kompositmaterial ist, welches sich aus dem Calciumcarbonatmineral Calcit und Collagen zusammensetzt. In dieser Arbeit wird sowohl der anorganische Calcit als auch die organische Matrix des Collagens eines Stachels der Seefeder beschrieben.

In einem Projekt mit Herrn Prof. Dr. Schuhmacher (Hydrobiologie, Universität Duisburg-Essen) sollte die Frage geklärt werden, warum sich ältere Korallenbänke der Gattung *Pocillopora* an der Oberfläche braun verfärben. Diese Koralle besteht aus einem Kompositmaterial aus Chitin, welches ein Gerüst bildet, in das Aragonit-Kristallite eingelagert sind. Eine definitive Antwort auf die farbgebende Substanz kann in dieser Arbeit nicht gegeben werden. Es werden jedoch zwei wahrscheinliche Theorien widerlegt.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Die klassische Kristallisationstheorie^[60]

Kristallisation bedeutet thermodynamisch den Übergang eines Stoffes aus einem anderen Aggregatzustand in den kristallisierten Zustand. Der Übergang in eine kristallisierte Phase kann bei Einstoffsystemen aus dem Dampf, aus der Schmelze oder aus einer anderen kristallisierten Phase erfolgen. Bei Mehrstoffsystemen existiert noch zusätzlich die Kristallisation aus der Lösung.

2.1.1 Die Keimbildung^[60, 61]

Bei der Theorie der Keimbildung werden zwei grundsätzliche Fälle unterschieden, die homogene und die heterogene Keimbildung. Bei der homogenen oder auch spontanen Keimbildung bildet sich ein Keim in einer übersättigten Phase durch Überschreiten der zweiten Löslichkeitskurve (siehe Abb. 2.1.1-1), die eine Grenze des Ostwald-Miers-Bereichs darstellt. Bei der heterogenen Keimbildung bilden sich Kristallkeime durch Abscheidung an fremden Phasengrenzen, wie z. B. an Gefäßwänden, an kristallinen Substraten und Staub.

2. Theoretischer Hintergrund

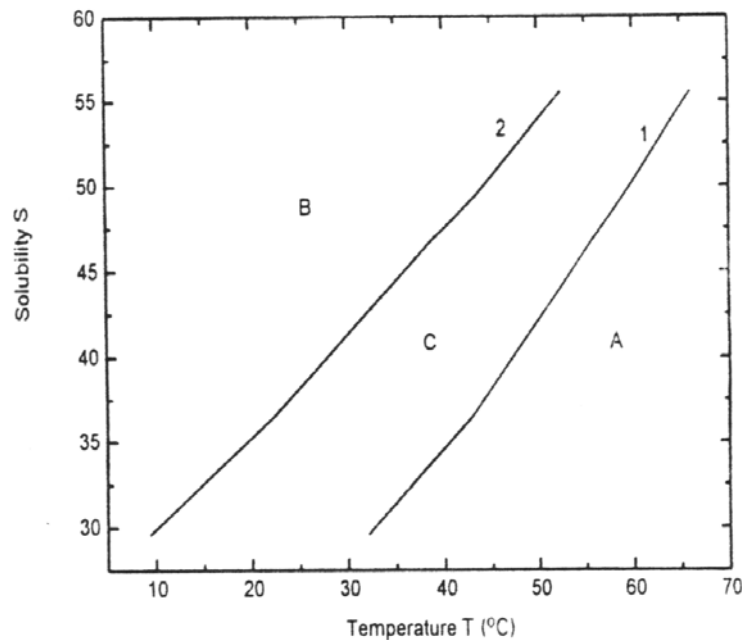


Abb. 2.1.1-1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Löslichkeit eines Feststoffs von der Temperatur mit den Bereichen untersättigt (A), Ostwald-Miers-Bereich (C) und der spontanen Keimbildung (B) mit der ersten (1) und zweiten Löslichkeitskurve (2), die den Ostwald-Miers-Bereich begrenzen.

Die weiteren Ausführungen beziehen sich auf die homogene Keimbildung, da diese Theorie für die Betrachtung der späteren Ergebnisse wichtig ist. Die Bildung eines Keimes ist mit einer Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie ΔG_K des Systems verbunden. Diese setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\sigma + \Delta G_E \quad (2.1.1-1)$$

mit ΔG_K der Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die Keimbildung,

ΔG_V der Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die gewonnene Energie des Phasenübergangs,

ΔG_σ der Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch Grenzflächenenergie und

ΔG_E der Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die elastische Energie

2. Theoretischer Hintergrund

Bei der Entstehung eines Keimes geht zunächst ein Teil des Systems in einen Zustand geringerer Energie über, da durch den Phasenübergang Energie frei wird. Dies ist der negative Beitrag von ΔG_V zur Keimbildungsenthalpie. Durch die Bildung eines Keimes ist aber auch eine neue Phasengrenze entstanden, deren Grenzflächenenergie einen positiven Beitrag ΔG_σ zur Gibbs'schen freien Enthalpie ΔG_K liefert. Dieser Beitrag liegt bei der Bildung eines Keims zunächst in der Größenordnung von ΔG_V aufgrund der geringen Teilchengröße. Ein weiterer Beitrag zur Gibbs'schen freien Enthalpie ΔG_K ist ΔG_E . Dieser Term berücksichtigt die elastischen Kräfte bei der Keimbildung, die durch die umgebende Phase auf den entstehenden Keim ausgeübt werden können. Der Beitrag ist allerdings nur signifikant bei der Keimbildung in kristallinen Phasen oder in Gläsern. Dieser Term ist vernachlässigbar bei der Kristallisation in wässrigen Medien. Werden nun die beiden verbleibenden Terme als Funktion der Stoffmenge des Keims n_K bzw. des Keimradius r_K dargestellt, so wird deutlich, dass sich die Gibbs'sche freie Enthalpie des Systems zunächst erhöht. Dies liegt an dem Beitrag von ΔG_σ . Dieser Term ist in Formel 2.1.1-2 definiert.

$$\Delta G_\sigma = a_3 \sigma n_K^{2/3} = a_4 \sigma r_K^2 \quad (2.1.1-2)$$

mit a_3, a_4 Proportionalitätsfaktoren

σ der Oberflächenspannung

r_K dem Keimradius

n_K der Stoffmenge des Keims

Zunächst überwiegt der Beitrag der Grenzflächenenergie bei geringen Keimradien aufgrund des quadratischen Terms. Dies ändert sich beim Ansteigen der Keimgrößen bis die Beiträge von ΔG_σ und ΔG_V sich ausgleichen. Dies resultiert in dem kritischen Keimradius r_K^* , dessen Abhängigkeit von der Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie in Abbildung 2.1.1-2 dargestellt ist.

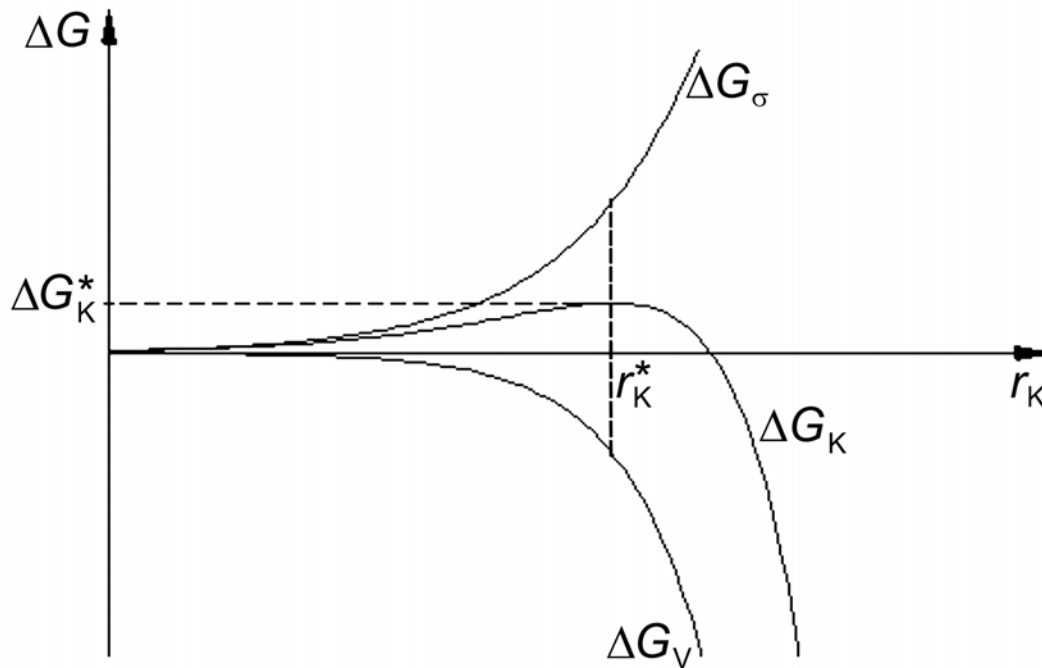


Abb. 2.1.1-2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen kritischer Keimgröße und den Gibbs'schen freien Enthalpien mit r_K^* als kritischem Keimradius, ΔG_K^* als kritische Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie, ΔG_V der Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die gewonnene Energie des Phasenübergangs und mit ΔG_σ der Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die Grenzflächenenergie.^[60]

Liegt der Keimradius unterhalb des kritischen Radius, so ist der Keim instabil und wird sich wieder auflösen. Diese instabilen Keime werden als Subkeime bezeichnet. Ist der Keimradius größer als der kritische Keimradius, so ist der Keim stabil. Diese Keime werden in einer übersättigten Lösung weiter wachsen und einen Kristallit bilden. Dies liegt an dem Beitrag von ΔG_V . Dieser Faktor ist in Formel 2.1.1-3 definiert.

$$\Delta G_V = a_1 n_K = a_2 r_K^3 \quad (\text{Formel 2.1.1-3})$$

mit a_1, a_2 Proportionalitätsfaktoren

n_K Stoffmenge des Keims

r_K Keimradius

Hier liegt der Keimradius r_K in der dritten Potenz vor. Je größer der Keimradius umso höher wird der Beitrag der dritten Potenz von ΔG_V gegenüber dem quadratischen Keimradiusterm von ΔG_σ . Der kritische Keimradius ist korreliert mit der Keimbildungsenergie ΔG_K^* . Die Keimbildungsenergie hat den Charakter einer Aktivierungsenergie, welche durch statistische thermische Fluktuationen im System aufzubringen ist. Eine weitere wichtige Größe für die Kristallisation ist die Keimbildungsgeschwindigkeit J . Dies ist die Anzahl der je Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime, welche 1903 durch G. Tamman definiert wurde.^[62] Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration der kritischen Keime c_K^* .^[63] Nach der halbthermo-dynamischen Theorie von Einstein^[64] ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer atomaren Konfiguration, wie z. B. ein Kristallisationskeim, durch freie Fluktuationen im Gleichgewicht proportional zu $\exp(-\Delta G_K / k_B T)$ mit k_B der Boltzmann-Konstante. Dies führt zur Definition der Keimbildungsgeschwindigkeit J .

$$J = A \exp(-\Delta G_K / k_B T) \quad (\text{Formel 2.1.1-4})$$

mit A präexponentieller Faktor

ΔG_K Änderung der Keimbildungsenthalpie

k_B Boltzmann-Konstante

T Temperatur

2.1.2 Das Kristallwachstum^[60, 61]

Das Wachstum eines Kristalls ist ein komplexer Vorgang, der von zwei wesentlichen Faktoren abhängt: Erstens vom Zustand der Kristalloberfläche und zweitens vom Zustand der molekularen Bausteine in der Nährphase. Es besteht ein grundlegender Unterschied zwischen der Wachstumskinetik von atomar rauen Kristalloberflächen und der von atomar glatten Kristalloberflächen. Bei

atomar rauhen Phasengrenzen gibt es eine statistisch verteilte große Anzahl von Anlagerungsplätzen, deren Bindungsenergie einer Halbkristalllage entspricht. Wird das Gleichgewicht überschritten und stellt sich eine chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu$ ein, so kommt es zu einer kontinuierlichen Anlagerung von Bausteinen. Somit erfolgt ein isotropes Wachstum schon bei geringsten Überschreitungen des Gleichgewichts. Dieser Vorgang wird als kontinuierliches oder Normalwachstum bezeichnet. Bei atomar glatten Phasengrenzen hingegen gibt es nur wenige Plätze, die für die Anlagerung von Bausteinen energetisch günstig sind. So erfolgt das Kristallwachstum durch Anlagerung an Stufen, die auf der Oberfläche vorhanden sind. Dies wird als laterales oder Schichtenwachstum bezeichnet. Im Weiteren soll sich nun auf das laterale Wachstum konzentriert werden, da diese Wachstumstheorie auch die Theorie der Flächenkeimbildung enthält. Diese ist wichtig für die spätere Diskussion der Ergebnisse. Bei atomar glatten Phasengrenzen existieren nur wenige energetisch günstige Positionen, die für eine dauerhafte Anlagerung von Bausteinen in Frage kommen. Dies bedeutet, dass die theoretische Wachstumsgeschwindigkeit für atomar glatte Phasengrenzen sehr klein ist. Die reale Wachstumsgeschwindigkeit ist höher, da es durch Anlagerung der Bausteine an vorhandenen Stufen zu einer Verschiebung der Phasengrenzen kommt. Diese Wachstumsstufen werden durch die Realstruktur bzw. Kristalldefekte vorgegeben, wie z. B. Schraubenversetzungen, die die Kristallfläche durchstoßen. Auf einer atomar glatten Kristallfläche ohne Störungen können die Wachstumsstufen nur durch Bildung ausreichend großer Cluster von adsorbierten Wachstumseinheiten, so genannter zweidimensionaler Keime bzw. Flächenkeime, entstehen. Die Bildung der Flächenkeime ist prinzipiell analog zur homogenen dreidimensionalen Keimbildung. Die Anlagerung eines einzelnen Bausteins ist auf einer atomar glatten Kristallfläche energetisch ungünstig. Selbst bei niedriger bis mittlerer Überschreitung des Gleichgewichts ist die Anlagerung instabil, was dazu führt, dass der adsorbierte Baustein nach

kurzer Verweilzeit wieder abgetrennt wird. Deshalb ist es notwendig, dass die Bedingungen weit im Ostwald-Miers-Bereich nahe der zweiten Löslichkeitskurve liegen müssen, so dass die Anlagerung energetisch günstig wird. Erst wenn die Potentialdifferenz $\Delta\mu = \mu^\alpha - \mu^\beta$ bzw. die Überschreitung des Gleichgewichts eines entstandenen Clusters adsorbierter Bausteine eine kritische Größe erreicht, so befindet dieser sich im metastabilen Gleichgewicht, und es entsteht ein Flächenkeim. Die kritische Größe eines labilen Flächenkeims ist analog der Betrachtung der homogenen Keimbildung. Da ein solcher Keim auf einem arteigenen Substrat aufwächst, verändert sich die Grenzflächenenergie des Systems nicht. Nur die Randenergie des Flächenkeims liefert einen zusätzlichen Beitrag, welcher proportional zur Länge L_R seines Randes ist. Die Definition der Randenergie eines Flächenkeims $\Delta G_\sigma^{\text{II}}$ bei arteigenen Substraten ist in Formel 2.1.2-1 angegeben.

$$\Delta G_\sigma^{\text{II}} = \sigma_R L_R \quad (\text{Formel 2.1.2-1})$$

mit $\Delta G_\sigma^{\text{II}}$ Änderung der Gibbschen freien Enthalpie der Flächenkeimbildung
 σ_R isotrop angenommene spezifische freie Randenergie
 L_R Länge des Randes eines Flächenkeims

Nun soll noch einmal das Wachstum gerader Stufen phänomenologisch betrachtet werden. Als Modell dient ein Kossel-Kristall. Ein Kossel-Kristall ist ein primitiver kubischer Modellkristall mit einer leichten Fehlorientierung und einer glatten Oberfläche (001), auf der sich mehrere gerade parallele Stufen mit einer molekularen Höhe a befinden. Diese Stufen haben immer den gleichen Abstand l zueinander. Makroskopisch erscheint eine solche Fläche als Vicinalfläche. Dies ist eine Fläche, dessen Flächennormale um einen kleinen Winkel φ von der Flächennormale einer singulären Fläche (001)-Fläche abweicht. Eine Vicinalfläche mit Stufen ist in Abbildung 2.1.2-1 dargestellt.

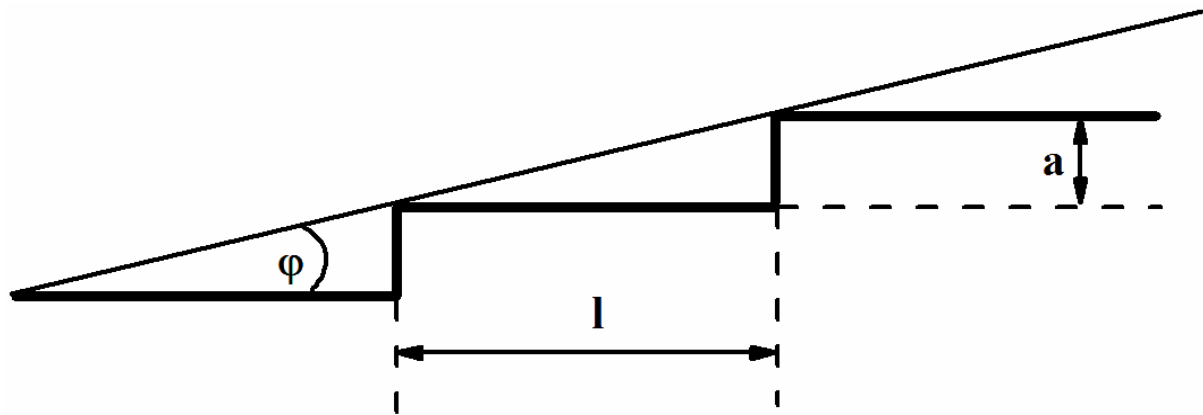


Abb. 2.1.2-1: Modell einer Vicinalfläche mit Stufen molekularer Höhe.^[61]

Nun soll einer diesen Stufen betrachtet werden, die parallel zu [100] verläuft. Nur bei $T = 0$ K ist eine solche Stufe völlig glatt. Bei steigender Temperatur findet eine Aufrauhung statt, was nun die glatte Oberfläche in eine raue Oberfläche transformiert. Es kann der mittlere Abstand λ_0 der Halbkristalllagen einer thermisch aufgerauten Stufe theoretisch durch Formel 2.1.2-2 berechnet werden.^[65, 66]

$$\lambda_0 = (a/2) [\exp (\varepsilon/k_B T) + 2] \quad (\text{Formel 2.1.2-2})$$

mit λ_0 mittlere Abstand einer Halbkristalllage

a molekulare Höhe einer Stufe

ε Energie zur Bildung einer Halbkristalllage

k_B Boltzmann-Konstante

T Temperatur

Eine weitere wichtige Größe ist die Verschiebungsgeschwindigkeit v der Vicinalfläche. Diese stimmt annähernd mit der Verschiebungsgeschwindigkeit der Stufen v_{st} überein, wenn $a \ll l$. Dies führt zur Formel 2.1.2-3.

$$v \approx v_{\text{St}} a/l$$

(Formel 2.1.2-3)

mit v Verschiebungsgeschwindigkeit der Vicinalfläche

v_{St} Verschiebungsgeschwindigkeit einer Stufe

a molekulare Höhe einer Stufe

l Abstand der Stufen

Die Verschiebungsgeschwindigkeit v_{St} ist ein Resultat einer Folge von sechs Teilschritten, die für eine Kristallisation aus Lösungen gilt, welche in Abbildung 2.1.2-2 dargestellt sind.

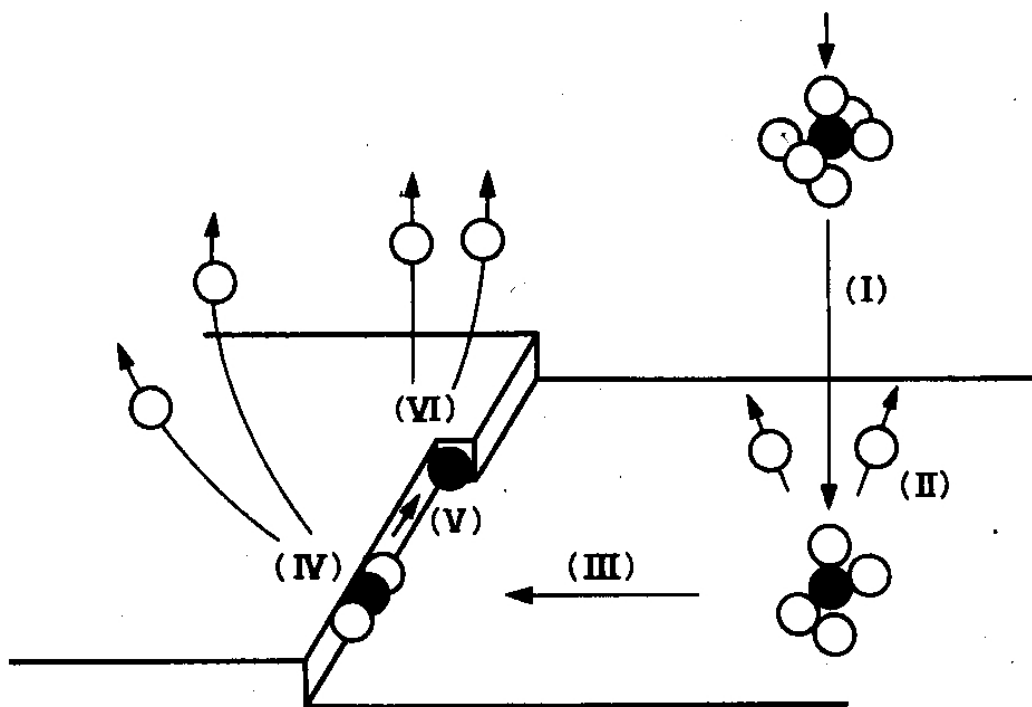


Abb. 2.1.2-2: Schematische Darstellung des Wachstums einer Stufe.^[61]

In dem Teilschritt I werden die molekularen Bausteine zur Phasengrenze transportiert. Dieser Prozess wird auch als Konvektion oder Volumendiffusion bezeichnet. Der Schritt II besteht aus der Adsorption des zur Phasengrenze transportierten Materials auf einer atomar glatten Terrasse und dem ersten Desolvationsschritt. Unter Desolvation sollen im Weiteren nun alle

2. Theoretischer Hintergrund

Umwandlungsprozesse des Zustandes der molekularen Bausteine zusammengefasst werden, wie z. B. neben der eigentlichen Desolvation auch Reorientierungsprozesse, chemische Reaktionen, etc. Der Teilschritt III beschreibt den Transport der molekularen Bausteine zu einer Stufe. Dies wird auch als Oberflächendiffusion bezeichnet. Der Teilschritt IV beschreibt eine Anlagerung der zur Stufe transportierten Teilchen. Dieser Vorgang führt zum zweiten Desolvationsschritt. In Teilschritt V werden die molekularen Bausteine zu einer Halbkristalllage transportiert. Dies ist die energetisch günstigste Position zur Anlagerung. Der Teilschritt VI besteht aus dem letzten Desolvationsprozess.

Die Triebkraft für diese sechs Prozesse ist ein Energiegewinn. Es gibt sechs verschiedene Möglichkeiten, wo ein Baustein sich auf einer Fläche anlagern kann. Die sechs Positionen unterscheiden sich vor allem in ihrem unterschiedlichen Energiegewinn bei der Anlagerung und sind in Abbildung 2.1.2-3 dargestellt.

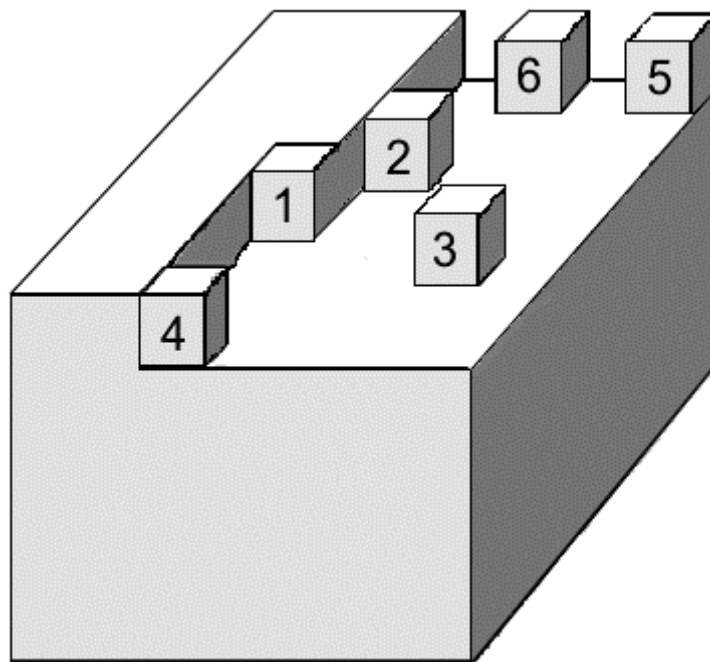


Abb. 2.1.2-3: Schematische Darstellung der sechs Anlagerungsmöglichkeiten von Gitterbausteinen auf einer Würfel­fläche eines Kossel-Kristalls.^[60]

2. Theoretischer Hintergrund

Diese betreffenden Energien lassen sich in erster Näherung in Form der elektrostatischen Potentiale der Ionen in den betreffenden Positionen angeben (Tab. 2.1.2-1). Die Potentiale werden in der Einheit e^2/r angegeben mit e , der Ionenladung, und r , dem Abstand benachbarter Ionen.

Tab. 2.1.2-1: Relative Anlagerungsenergien φ_i von Gitterbausteinen in den sechs verschiedenen Positionen des NaCl-Gitters.^[60]

φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
0,8738	0,1806	0,0662	0,4941	0,2470	0,0903

Die energetische günstigste Position für die Anlagerung eines molekularen Bausteins ist eine Halbkristalllage.

2.1.3 Das dendritische Wachstum^[60]

Der Materialzustrom bei einem polyedrisch wachsenden Kristall ist an den Ecken und den Kanten am stärksten. Ist der Materialzustrom zu hoch, so dass die Vorgänge des klassischen Wachstums gestört sind, so kommt es zu einem Skelettwachstum. Hier werden die Flächen unvollständig ausgebildet durch bevorzugtes Wachstum an Ecken und Kanten. Bei den sogenannten Hohlformen werden nur die Kanten vollständig ausgebildet und so die Morphologie bewahrt. Bei noch höheren Übersättigungen wachsen nur Äste weiter, die aus den Ecken herauswachsen und sich weiter verzweigen können. Dies führt zum Wachstum eines Dendriten. Bei sehr großen Übersättigungen wachsen dendritische Äste in einfach indizierten kristallographischen Richtungen, welche die schnellsten Wachstumsgeschwindigkeiten bis in einen Bereich von cm s^{-1} aufweisen. Diese einfach indizierten kristallographischen Richtungen sind senkrecht zu morphologisch wichtigen Flächen orientiert.

2.2 Biomineralisation^[67]

Die biologische Bildung von anorganischen Materialien wird allgemein als Biomineralisation bezeichnet.^[67]

2.2.1 Einleitung^[67]

Heutzutage sind mehr als 70 verschiedene Biominerale bekannt, die von Lebewesen für unterschiedliche Zwecke verwendet werden. Biominerale werden zum Schutz gegen Feinde, als Werkzeug, als Schwerkraftsensoren und als Skelettsubstanz eingesetzt. Calciumcarbonat ist mengenmäßig eines der wichtigsten Biomaterialien, da dieses von marinen Einzellern als Skelettsubstanz gebildet wird. Eine Liste der wichtigsten Biominerale, deren Verwendung in der belebten Natur und dessen Vorkommen ist in Tabelle 2.2.1-1 dargestellt.

2. Theoretischer Hintergrund

Tab. 2.2.1-1: Übersicht von Biomineralen und deren Einsatz in der Natur.^[67]

	Mineralname	Summenformel	Organismus	Funktion
Calcium-carbonate	Calcit	CaCO_3	Coccolithen	Exoskelett
			Foraminiferen	
			Crustaceen	
			Mollusken	Schale
			Säugetiere	Schwerkraftsensor
			Trilobiten	optische Wahrnehmung
	Mg-Calcit (Dolomit)	$(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$	Echinodermen	Panzer/Stacheln
			Octocorallia	Stacheln
	Aragonit	CaCO_3	Gastropoden	Liebespfeil
			Mollusken	Schale
			Korallen	Exoskelett
			Fische	Schwerkraftsensor
			Cephalopoden	Auftrieb
	Vaterit	CaCO_3	Gastropoden	Schale
			Ascidiacea	Stacheln
	amorphes CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Crustaceen	Exoskelett
			Pflanzen	Calciumspeicher
Calcium-phosphate	Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Vertebraten	Endoskelett, Zähne
	Octacalcium-phosphat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	Vertebraten	Precursor in Knochen
	amorphes Calciumphosphat	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Vertebraten	Ionenspeicher in Mitochondrien pathologische Verkalkungen
Erdalkali-sulfate	Bassanit	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	Quallen	Scherkraftsensor
	Coelestin	SrSO_4	Acantharia	Skelett
	Baryt	BaSO_4	Loxodes	Schwerkraftsensor
			Caraceae	
Eisenoxide und -hydroxide	Magnetit	Fe_3O_4	Napfschnecken	Radula
			Käferschnecken	
			Bakterien	Magnetotaxis
			Fische & Vögel	magnetische Navigation
	Ferrihydrit	$5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Pflanzen/ Tiere	Speicherproteine
			Biber, Ratte	Zahnoberfläche
			Seegurke	mechanische Stabilität
	Goethit	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Napfschnecken	Radula
	Lepidocrocit	$\gamma\text{-FeO(OH)}$	Käferschnecken	Radula
Silikate	amorphe Strukturen	$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Diatomeen	Exoskelett
			Radiolarien	
			Kieselschwämme	Lichtleitung
			Gräser	mechanische Stabilität, Schutz

2.2.2 Grundprinzipien der Biomineralisation

Allgemein wird die Biomineralisation als kontrollierte Kristallisation von anorganischen Mineralen durch hochspezialisierte Biomoleküle in Organismen verstanden. Fünf verschiedene Kristallisationsmechanismen können bei der Biomineralisation unterschieden werden:

- 1) die kontrollierte Keimbildung
- 2) das kontrollierte Kristallwachstum
- 3) die Kristallisation in abgegrenzten Bereichen, d. h. in sogenannten Kompartimenten
- 4) die Bildung eines Kompositmaterials, bestehend aus einem anorganischen Mineral und einer organischen Matrix
- 5) die Aggregation von einzelnen Biokristalliten

Des Weiteren wurden zwei weitere Unterscheidungsmerkmale durch Lowenstam und Weiner festgelegt.^[21] Diese unterscheiden bei der Biomineralisation zwischen biologisch induzierter und biologisch kontrollierter Mineralisation. Der signifikante Unterschied dieser beiden Unterscheidungskriterien ist die Kontrolle der Keimbildung. Bei der biologisch induzierten Mineralisation findet eine unkontrollierte Keimbildung im offenen Kontakt mit der Umgebung statt. Dagegen ist die Keimbildung bei der biologisch kontrollierten Mineralisation unter strikter Kontrolle des Systems. Hier findet die Kristallisation in Kompartimenten statt. Diese beiden Mineralisationstypen sind zwei Extrema, zwischen denen es diverse Abstufungen gibt.

1) Die kontrollierte Keimbildung

Die Fällungsreaktion von Salzen ist zunächst kinetisch gehemmt. Es muss eine Aktivierungsenergie zur Keimbildung aufgebracht werden. Diese Aktivierungsenergie kann durch Oberflächen herabgesetzt werden, die eine

2. Theoretischer Hintergrund

Affinität zur kristallisierenden Substanz aufweisen müssen. Diese Oberflächen werden bei der Biomineralisation von hochspezialisierten Biomolekülen gebildet. Diese Moleküle adsorbieren auf der Keimoberfläche und nehmen eine günstige Konformation ein. Die Abbildung 2.2.2-1 zeigt die kontrollierte Keimbildung durch Biomoleküle bei Calciumcarbonat.

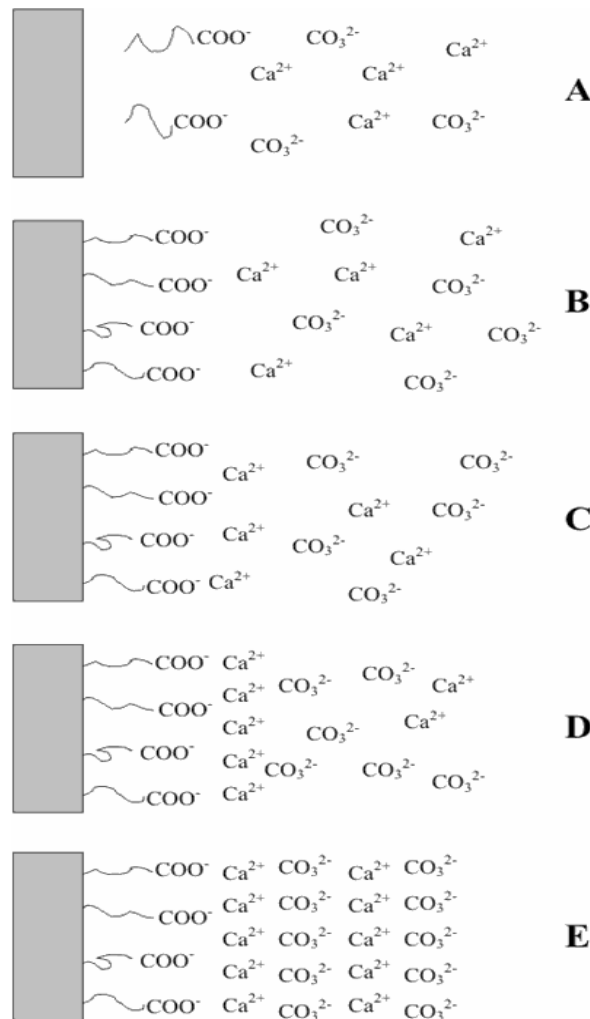


Abb. 2.2.2-1 : Schematische Darstellung der induzierten heterogenen Keimbildung am Beispiel von Calciumcarbonat.^[67]

Im Abschnitt **A** ist die Anlagerung von Biomolekülen mit negativ geladenen Gruppen an einer Oberfläche dargestellt. Die Anordnung der negativ geladenen Gruppen an der Oberfläche führt zur einer elektrostatischen Anlagerung von Calciumionen, welche positiv geladen sind. Dieser Vorgang wird in Abschnitt **B** und **C** gezeigt. Der Abschnitt **D** verdeutlicht die Bildung einer strukturierten

Schicht von Calciumionen an der Oberfläche. Diese strukturierte Schicht führt zu einer Anlagerung von Carbonationen, die wiederum die nächste Schicht aufbauen. Der letzte Abschnitt E zeigt einen fertigen Keim, der nun weiter wachsen und somit ein Biomineral aufbauen kann.

Dies ist eine vereinfachte Darstellung der kontrollierten Keimbildung, dessen Prozesse allerdings in der Realität viel komplizierter sind. Bei der realen Keimbildung in der Biomineralisation spielen verschiedene Proteine oder auch funktionalisierte Oberflächen eine entscheidende Rolle, die mit den Ionen spezifisch wechselwirken. Neben der elektrostatischen Wechselwirkung ist die geometrische Vorstrukturierung dieser Oberflächen von eminenter Bedeutung. Hier wird die Morphologie der einzelnen Biominerale festgelegt, die dann die entstehende Phase bestimmt. Da die einzelnen Kristallstrukturen durch die unterschiedliche Anordnung der Elementarzellen bestimmt werden, kann durch diese geometrische Vorprägung die polymorphe Phase des Biomaterials eingestellt werden. Ein Beispiel für die kontrollierte Keimbildung bei der Biomineralisation sind Mollusken. Einige Mollusken bilden selektiv das Calciumcarbonat-Polymorph Aragonit. Dies konnte auch in in-vitro-Experimenten nachgewiesen werden. Das adsorbierte Protein ist entscheidend für die Ausbildung der polymorphen Phase.^[41]

2) Das kontrollierte Wachstum

Der Kristallkeim legt die entstehende polymorphe Phase fest. Nach der klassischen Theorie des Kristallwachstums wird ein Keim, der die kritische Keimgröße überschritten hat, wachsen, so lange dieser sich im Ostwald-Miers-Bereich befindet. Der entstehende Habitus des Kristalls hängt jetzt von den äußeren vorgegebenen Bedingungen ab, wie z. B. pH-Wert, Temperatur und Konzentration der Ionen (bei CaCO_3 : Ca^{2+} und CO_3^{2-}). Die Auswirkung dieser Parameter ist für verschiedene Substanzen unterschiedlich. So bildet sich abhängig von diesen Variablen ein typischer Habitus für die einzelnen Minerale

2. Theoretischer Hintergrund

aus. Bei der Biomineralisation kann der Habitus von der typischen Form abweichen. Hier werden besondere Geometrien durch spezielles Kristallwachstum in bestimmten Richtungen erzeugt. Dieses richtungsabhängige Wachstum wird wiederum durch die Adsorption von Biomolekülen erzeugt, die das Wachstum an bestimmten Flächen inhibieren. Die Abbildung 2.2.2-2 zeigt schematisch das kontrollierte Wachstum diskreter Flächen.

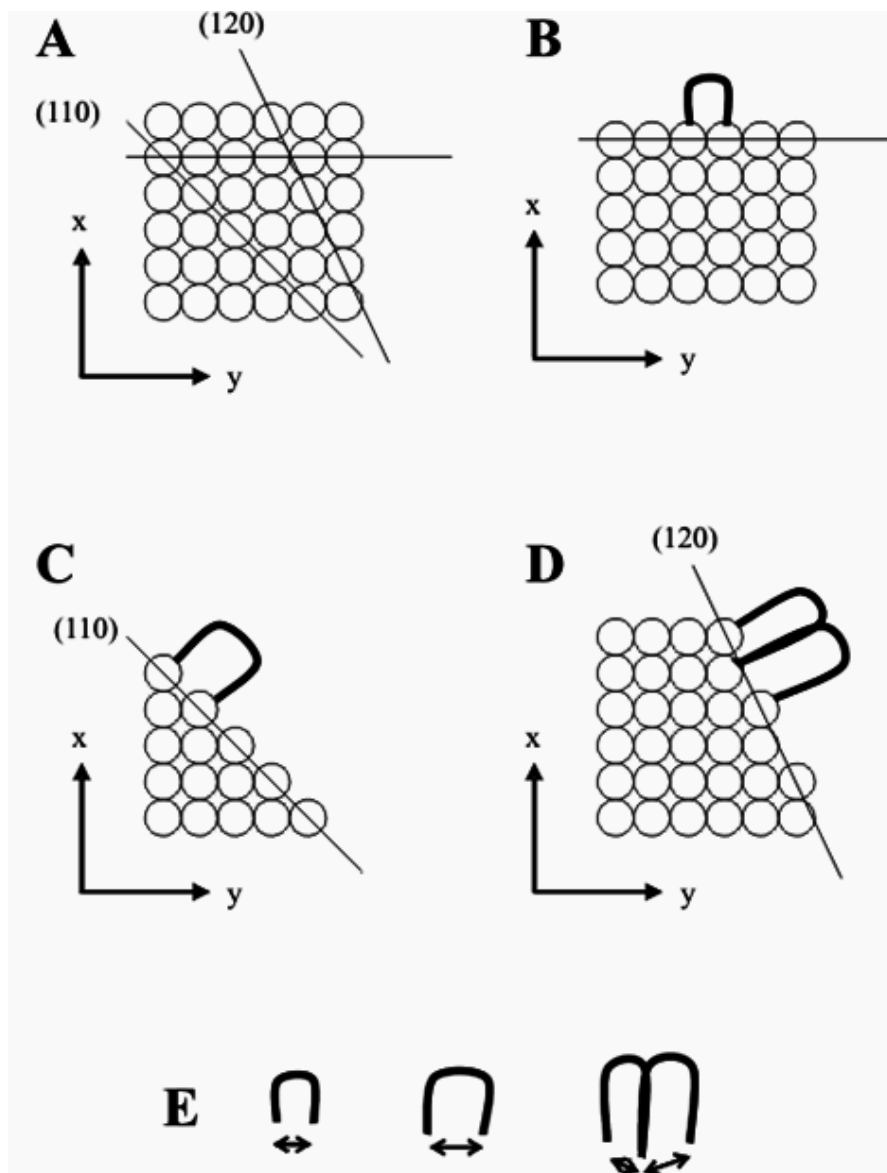


Abb. 2.2.2-2: Schematische Darstellung der bevorzugten Adsorption.^[67]

Bei Kristallen ist die Anordnung der Ionen an der Oberfläche abhängig von der Fläche (hkl). Im Abschnitt **A** wird verdeutlicht, dass ein Kristall aus diversen

Netzebenenscharen besteht. Eine Fläche (hkl) liegt also parallel der Netzebenenschar (hkl) und beide haben die gleichen Flächennormale. Die Abschnitte **B**, **C** und **D** zeigen, dass verschiedene Flächen auch verschiedene Anordnung von Ionen aufweisen. In jedem einzelnen Abschnitt wird also ein spezifisches Biomolekül verwendet, das mit den unterschiedlichen Flächen jeweils wechselwirkt. Diese Biomoleküle sind noch einmal zusätzlich in Abschnitt **E** dargestellt. Die spezifischen Biomoleküle adsorbieren so selektiv an die entsprechenden Ionenanordnungen.

3) Kristallisation in Kompartimenten

Bei der Kristallisation in Kompartimenten wird das Wachstum diskreter Flächen im Gegensatz zum kontrollierten Kristallwachstum begünstigt. So können spezielle Geometrien, wie z. B. Würfel, Oktaeder, usw. kristallisiert werden. Einige biologische Systeme bedienen sich zur Kontrolle über die Kristallmorphologie der Kristallisation in räumlich abgegrenzten Bereichen. Hier werden die abzuscheidenden Ionen mit Hilfe geeigneter Transportmechanismen, wie z. B. Ionenpumpen in das Kompartiment hineintransportiert, bis die Löslichkeit überschritten wird. Diese Kompartimente sind Vesikel, die aus einer Zellmembran-ähnlichen Begrenzung oder aus unlöslichen Proteinschichten bestehen. Auch zum Transport des Minerals innerhalb einer Zelle werden diese Vesikel verwendet. Ein Beispiel dafür ist die Knochenmineralisation. Die Kristallisation in Kompartimenten ist in Abbildung 2.2.2-3 schematisch dargestellt.

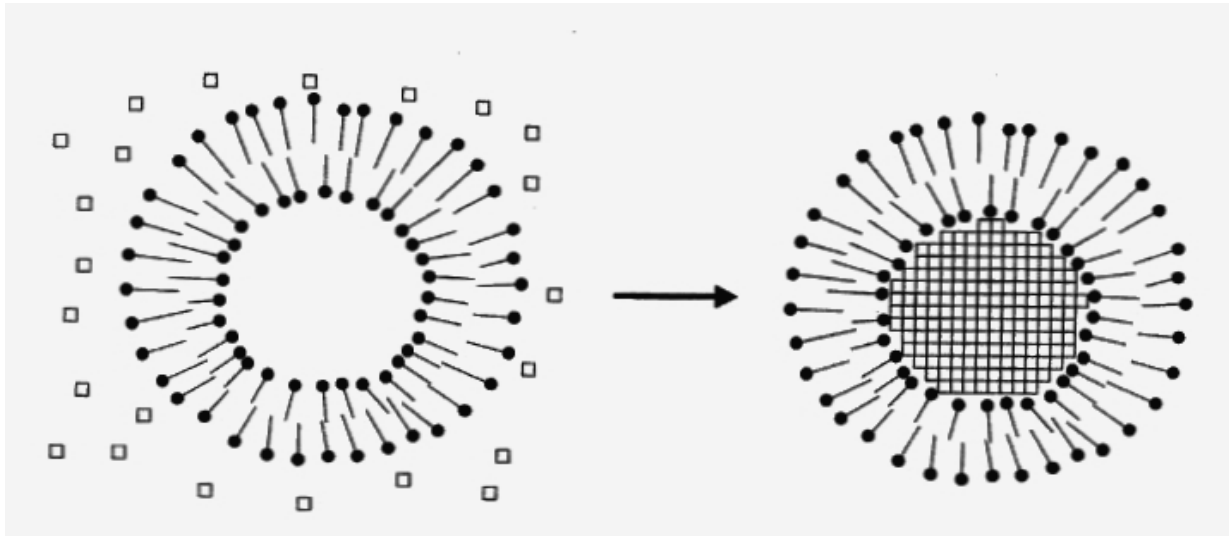


Abb. 2.2.2-3: Schematische Darstellung der Kristallisation in Kompartimenten.^[67]

4) Bildung eines Kompositmaterials bestehend aus einem anorganischen Mineral und einer organischen Matrix

Alle Biomineralien bestehen aus einem anorganischen Mineral und einer organischen Matrix. Die relativen Anteile der einzelnen Komponenten können stark variieren. Bei Knochen und Dentin liegen die anorganische Phase Calciumphosphat und die organische Matrix in vergleichbaren Anteilen vor. Bei hochmineralisierten Geweben, wie z. B. Molluskenschalen, liegt der Anteil der anorganischen Phase bei etwa 98 %. Die organische Phase erfüllt zusätzlich biologische Funktionen, wie z. B. die biologische Signalwirkung der Matrixproteine im Knochen. Der Vorteil dieses Verbundwerkstoffs ist die erhöhte mechanische Stabilität. Ein Beispiel für eine erhöhte Stabilität ist der menschliche Knochen. Dieser besteht aus flexiblem Collagen und hartem Calciumphosphat. Die besondere Eigenschaft des menschlichen Knochens besteht darin, dass dieser sowohl elastisch als auch hart ist. Diese Dualität ist bei synthetischen Materialien nur schwer zu realisieren. Zwei grundsätzliche Effekte sind verantwortlich für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Der erste Effekt erhöht die Härte des Kompositmaterials. Dieser Effekt tritt bei Biomineralien auf, die etwa zu gleichen Teilen aus einem Mineral und einer organischen Matrix bestehen. Hier bildet die Matrix ein elastisches

2. Theoretischer Hintergrund

Material indem das Mineral als harter Füllstoff fungiert. Die eingelagerten anorganischen Partikel erhöhen somit die Härte des elastischen Grundmaterials. Dieser Fall ist in Abbildung 2.2.2-4 im Abschnitt **A** dargestellt.

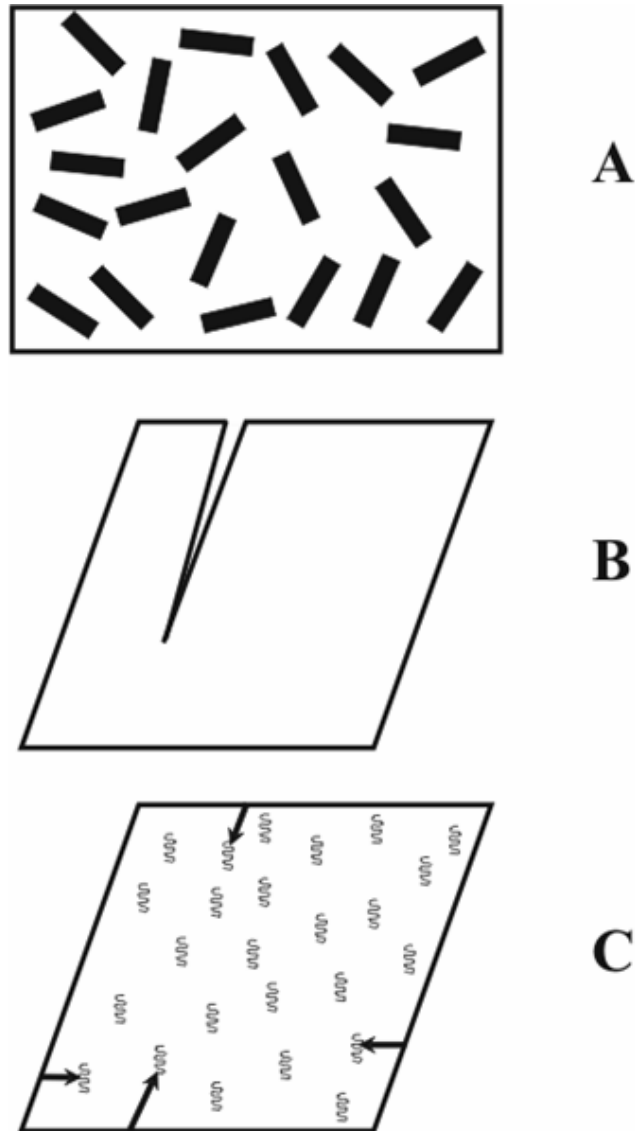


Abb. 2.2.2-4: Gefüge in Biomaterialien.^[67]

Der zweite Effekt beeinflusst das Bruchverhalten des Kompositmaterials. Dieser Effekt tritt bei Biomineralien auf, die einen sehr kleinen Anteil von organischer Matrix aufweisen. Hier wird die Matrix nun in das anorganische Material eingelagert. Viele Minerale besitzen eine gute Spaltbarkeit, wie z. B. der Calcit, der sogar eine vollkommene Spaltbarkeit in Richtung [104] aufweist. Die Spaltbarkeit in Mineralen ist in Abbildung 2.2.2-4 in Abschnitt **B** dargestellt.

Um diese Rissbildung zu unterbinden, werden bei der Kristallisation des Calcits Proteine hinzugegeben, die sich so einbauen, dass eine Rissbildung verhindert wird. Das Gefüge nach Einbau der Proteine ist in Abbildung 2.2.2-4 in Abschnitt C dargestellt. Die Proteinmoleküle führen zu Verspannungen im Calcitgitter und zu erhöhten elastischen Eigenschaften des Biomaterials. Diese beiden Effekte der organischen Matrix inhibieren die Rissbildung bei Biomineralien.

5) Aggregation von einzelnen Biokristalliten

In einigen Fällen reichen einzelne Kristallite oder ein Werkstoffverbund nicht aus, um spezielle biologische Erfordernisse zu erfüllen. So bildet ein Organismus zunächst die einzelnen Bauteile, die er anschließend zu einer größeren Struktureinheit zusammenfügt. Ein Beispiel sind Diatomeen bzw. Kieselalgen, deren Schalen aus mehreren vorgebildeten Komponenten bestehen.

2.3 Methoden

2.3.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Mit der Atomabsorptionsspektroskopie lassen sich etwa 70 Elemente des Periodensystems quantitativ nachweisen. Das Prinzip beruht auf der Resonanzabsorption in Gasen. Hier werden die Elektronen der verschiedenen Elemente durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung in einen angeregten Zustand überführt. Dieser Zustand ist jedoch nicht stabil, so dass die Elektronen wieder in ihren ursprünglichen Energiezustand zurückkehren. Die freiwerdende Energie wird als elektromagnetische Strahlung mit definierter Wellenlänge emittiert und als charakteristische Spektrallinie detektiert. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz der Umkehrbarkeit von Emission und Absorption tritt Resonanzabsorption auf, wenn durch extern erzeugte Strahlung mit der Wellenlänge einer charakteristischen Resonanzlinie der Atomdampf des zugehörigen Elements bestrahlt wird. Dazu werden die gelösten Proben nach pneumatischer Zerstäubung als Aerosol in einer Flamme zerstäubt. Die Probe verdampft und dissoziiert in ihre elementaren Bestandteile. Die quantitativen Bestimmungen der Elemente mit Ausnahme von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden an einem AA-Spektrometer von Thermo Elektron Corporation M-Series in der Elementaranalytik der Universität Duisburg-Essen gemessen.

2.3.2 Elementaranalyse (EA)

Durch die Elementaranalyse wird quantitativ der Gehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel ermittelt. Dazu wird die Probe in einen Oxidationsreaktor überführt und später bei 1000 °C unter Sauerstoffzufuhr thermisch zersetzt. Die Zersetzungsgase werden über einen $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator geleitet, der die vier Elemente zu definierten Gasphasen reagieren

lässt. Diese werden über eine gaschromatische Trennsäule separiert und zu einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor geleitet, wo die Gehalte quantitativ ermittelt werden. Die CHNS-Analysen wurden an dem Gerät EA 1110 CHNSO der Firma CE Instruments in der Mikroanalytik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

2.3.3 Infrarotspektroskopie (IR)^[68]

Mit der Infrarotspektroskopie werden Molekülschwingungen in Proben angeregt. Dazu werden die Proben mit Infrarotstrahlung bestrahlt, deren Bereich sich von 760 nm bis 0,5 mm erstreckt. Die zu untersuchende Substanz muss während des Schwingungsvorgangs eine Änderung des Dipolmoments erfahren. Die eingestrahlte Infrarotstrahlung wird nun abhängig von der Frequenz absorbiert, was zur Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen führt. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade kann vorher berechnet werden. Ein N-atomiges Molekül besitzt $3N-5$ Normalschwingungen, ein lineares Molekül hat dagegen $3N-6$ Normalschwingungen. Diese Schwingungen werden nun als Absorptionsbanden detektiert. Diese Energieabsorptionsbanden hängen von zwei Faktoren ab: Erstens von der Art der Bindung und zweitens von den Elementen, die an der Bindung beteiligt sind.

Die Proben wurden an einem Vertex 70 der Firma Bruker gemessen. Vorher wurden die Proben gemörsert und mit etwa 250 mg Kaliumbromid bei 10 t Last zu einem Pressling gepresst. Die Proben wurden in einem Frequenzbereich von $400-4000\text{ cm}^{-1}$ vermessen.

2.3.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)^[68]

Die Kernresonanzspektroskopie ist eine gängige Methode zur Strukturaufklärung von Molekülen. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Wechselwirkung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im

2. Theoretischer Hintergrund

Radiofrequenzbereich durch Atomkerne mit einem äußeren homogenen Magnetfeld. Diese Wechselwirkung entsteht durch den Kernspin bzw. Eigendrehimpuls der Atome, der ungleich Null sein muss. Dies sind Atome, deren Kerne eine ungerade Zahl von Protonen und/oder ungerade Anzahl von Neutronen aufweist. Durch den Kernspin entsteht ein magnetisches Moment μ , der dem Kern einen magnetischen Charakter verleiht. Dieses magnetische Moment μ kann sich im statischen Magnetfeld in $2I+1$ Energiezustände mit I als Kernspinquantenzahl aufspalten. Diese Wechselwirkung ist als Zeemaneffekt bekannt. Zu den Kernen mit $I=1/2$ gehören ^1H , ^{31}P , ^{207}Pb , ^{19}F und ^{13}C . Diese können somit zwei verschiedene diskrete Energiezustände annehmen.

In der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie treten Messartefakte durch die Anisotropie der Festkörper auf. Diese Anisotropie kann mit verschiedenen Messverfahren minimiert werden. Bei dem Messverfahren „*Magic Angle Spinning*“ (MAS) wird der Probenbehälter um $54^\circ 44'$, dem sogenannten magischen Winkel, gekippt und in dieser Stellung vermessen. Dies hat den Vorteil, dass alle anisotropen Anteile der Wechselwirkung 1. Ordnung herausgemittelt werden. Dies führt zu einer Verbesserung des Messsignals.

Bei der Messmethode der „*Cross Polarisation*“ (CP) wird die chemische Verschiebung verschiedener NMR-aktiver Isotope miteinander korreliert. Bei den Carbonaten wurde die chemische Verschiebung des ^{13}C -Isotops mit der chemischen Verschiebung des ^1H -Isotops korreliert. Dies führt bei Anwesenheit von Wasserstoff in der Koordinationssphäre des Kohlenstoffs zu einer Verstärkung des Messsignals.

Die Messungen am Festkörper-NMR wurden an einem Bruker ASX 400 mit einer Frequenz von 400,132 MHz ausgeführt. Die Proben der ^{13}C -MAS-Experimente wurden bei einer Frequenz von 4 kHz in einem 7 mm Rotor vermessen. Der Induktionszerfall wurde über 172 bis 600 Scans akkumuliert, um ein Linienspektrum zu erhalten. Danach wurde das gemessene Spektrum Fourier-transformiert. Um eine vollständige Spin-Gitter-Relaxation zu

ermöglichen, wurde zwischen den einzelnen Messungen eine Wartezeit von 180 s eingelegt. Bei den ^{13}C -CPMAS-Messungen wurde die Kreuzpolarisation zwischen dem ^1H -Signal und dem ^{13}C -Signal hergestellt. Dies erfolgte durch vollständige Polarisation der Protonen und durch die Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung durch eine Kontaktzeit von 4 ms. Im Fall der ^1H -MAS-Messungen fand eine Anregung durch einen 90° -Puls statt. Um ein vollständiges Linienspektrum zu erhalten, wurde der freie Induktionzerfall nach 128-256 Scans akkumuliert. Das gemessene Spektrum wurde dann Fourier-transformiert. Eine Wartezeit von 5 s ermöglichte eine vollständige Spin-Gitter-Relaxation. Die Untersuchungen am Flüssig-NMR wurden an einem Bruker DRX 500 mit einer Frequenz von 500 MHz durchgeführt. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde die ^1H -Messung mit einer Wassersignal-Unterdrückung gemessen.

2.3.5 Rasterelektronenmikroskopie (SEM/REM)^[69]

Mit einem Rasterelektronenmikroskop wird die Oberflächenmorphologie einer Probe durch systematische Abrasterung mit einem Elektronenstrahl abgebildet. Dazu werden nicht elektrisch leitende Proben zunächst mit einer leitenden Schicht aus Gold bzw. Gold-Palladium beschichtet, damit die Elektronen des Strahls von der Oberfläche abgeführt werden können und somit keine Aufladung der Probe eintritt. Die Oberfläche der Proben wird im Hochvakuum vermessen, was die Streuung des Elektronenstrahls oder emittierter Sekundärelektronen minimiert.

Die Proben wurden an einem ESEM (*enviromental scanning electron mircroscope*) FEI Quanta 400 FEG untersucht.

2.3.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)^[69]

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie können die in der Probe enthaltenen chemischen Elemente identifiziert werden. Bei der Bestrahlung von Proben mit einem Elektronenstrahl entsteht, neben gebeugten Primär- und Sekundärelektronen charakteristische Röntgenstrahlung. Die Wellenlänge dieser charakteristischen Röntgenstrahlung ist abhängig von der Energiedifferenz zwischen der K- und der L-Schale, welche spezifisch für jedes chemisches Element ist. Das Gesetz von Moseley beschreibt den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Ordnungszahl, welche in Formel 2.3.6-1 dargestellt ist.

$$E \approx 1/2 \lambda = K (Z-\sigma)^2 \quad (\text{Formel 2.3.6-1})$$

mit E Energie

λ Wellenlänge

K Konstante abhängig von der Serie

Z Ordnungszahl

σ Konstante abhängig von der Serie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie ist ein integrierter Bauteil des ESEMs. Hier registriert ein energiedispersiver Röntgendetektor die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung der untersuchten Proben.

2.3.7 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)^[60]

Mit der Röntgenpulverdiffraktometrie können pulverförmige Proben auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht werden. Dazu wird eine gemörserte Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung belichtet, was zu einer Beugung der elektromagnetischen Strahlung an den Netzebenenscharen der einzelnen Phasen führt. Diese Beugung wird in einem Diffraktogramm dargestellt, welches spezielle Reflexlagen und -intensitäten zeigt, die für jede

einzelne Phase charakteristisch sind. Die Reflexlagen sind abhängig von den Abständen der verschiedenen Netzebenenscharen eines Kristalls, die mit der Bragg'schen Gleichung 2.3.7-1 berechnet werden können.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Formel 2.3.7-1})$$

mit n Beugungsordnung

λ Wellenlänge in Ångström

d_{hkl} Abstand der Netzebenenschar (hkl) in Å

θ Glanzwinkel

Die relativen Reflexintensitäten sind unter anderem abhängig von dem Flächenhäufigkeitsfaktor. Dieser berücksichtigt die Anzahl der symmetrie-äquivalenten Netzebenen, welche ein gemeinsames Signal im Detektor erzeugen.

Die Proben wurden an einem Siemens D 500 gemessen. Das Siemens D 500 verfügt über eine Bragg-Brentano-Optik mit Szintillationsdetektor. Die Röntgenröhre emittiert Kupfer-K-Alpha-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5406 Å, welche durch einen Nickel-Filter monochromatisiert wird. Die Diffraktogramme wurden in einem 2θ -Bereich von 4 ° bis 70 ° gemessen. Die Schrittweite betrug 0,02 ° 2θ bei einer Belichtungszeit von einer Sekunde. Die Proben wurden mit Petrolatum (Vaseline) auf einem Glaträger fixiert.

2.3.8 Thermogravimetrische Analyse (TGA)^[70, 71]

Die thermogravimetrische Analyse detektiert den Massenverlust einer Probe durch thermische Zersetzungsprozesse. Dazu wird die Probe in einem Al₂O₃-Tiegel auf einer Mikrowaage platziert. In der Reaktionskammer wird zunächst eine definierte Gasatmosphäre eingerichtet, welche oxidativ (z. B. Sauerstoff), reduktiv (z. B. Formiergas (Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff)) oder auch

2. Theoretischer Hintergrund

inert (z. B. Stickstoff, Argon) auf die Probe wirken kann. Nun wird ein definiertes Temperaturprogramm gestartet, was sowohl die Start- und Endtemperatur als auch die Aufheizgeschwindigkeit steuert. In dem resultierenden Thermogramm wird der Massenverlust abhängig von der Temperatur detektiert. Der Fehler dieser Untersuchungsmethode beträgt bis zu 0,5 Gew.-%.^[72] Es besteht die Möglichkeit, über eine FT-IR-Kopplung die entstandenen Gase aus den Zersetzungsprozessen über Infrarotspektroskopie zu identifizieren.

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einer Thermowaage TGA V STA 409 PC von der Firma Netzsch durchgeführt. Ein Infrarotspektrometer Vertex 70 der Firma Bruker analysierte die Gase aus dem Abbrand der Thermowaage der FT-IR-Kopplung.

2.4 Calciumcarbonat

2.4.1 Einleitung

Calciumcarbonat ist eine chemische Verbindung, bestehend aus den Elementen Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff mit der Summenformel CaCO_3 . Es ist ein Calciumsalz der Kohlensäure. Kohlensäure, mit der Summenformel H_2CO_3 , ist eine mittelstarke, zweiprotonige Säure mit den Dissoziationsstufen bei den pK_s -Werten bei 3,8 und 10,3 (Formel 2.4.1-1 bis 2.4.1-4).^[73]



Beim Lösungsprozess von Kohlendioxid in Wasser erhöht sich der pK_s -Wert der ersten Dissoziationsstufe auf 6,4. Der Grund der Erhöhung dieses pK_s -Wertes liegt im Gleichgewicht begründet, da das Reaktionsgleichgewicht auf der Eduktseite liegt. Bei H_2CO_3^* wird angenommen, daß eine vollständige Umsetzung von Kohlendioxid zu Kohlensäure stattfindet. Somit wird die effektive Säurekonstante definiert.^[74, 75] Das Dissoziationsgleichgewicht ist in Abbildung 2.4.1-1 dargestellt.^[76]

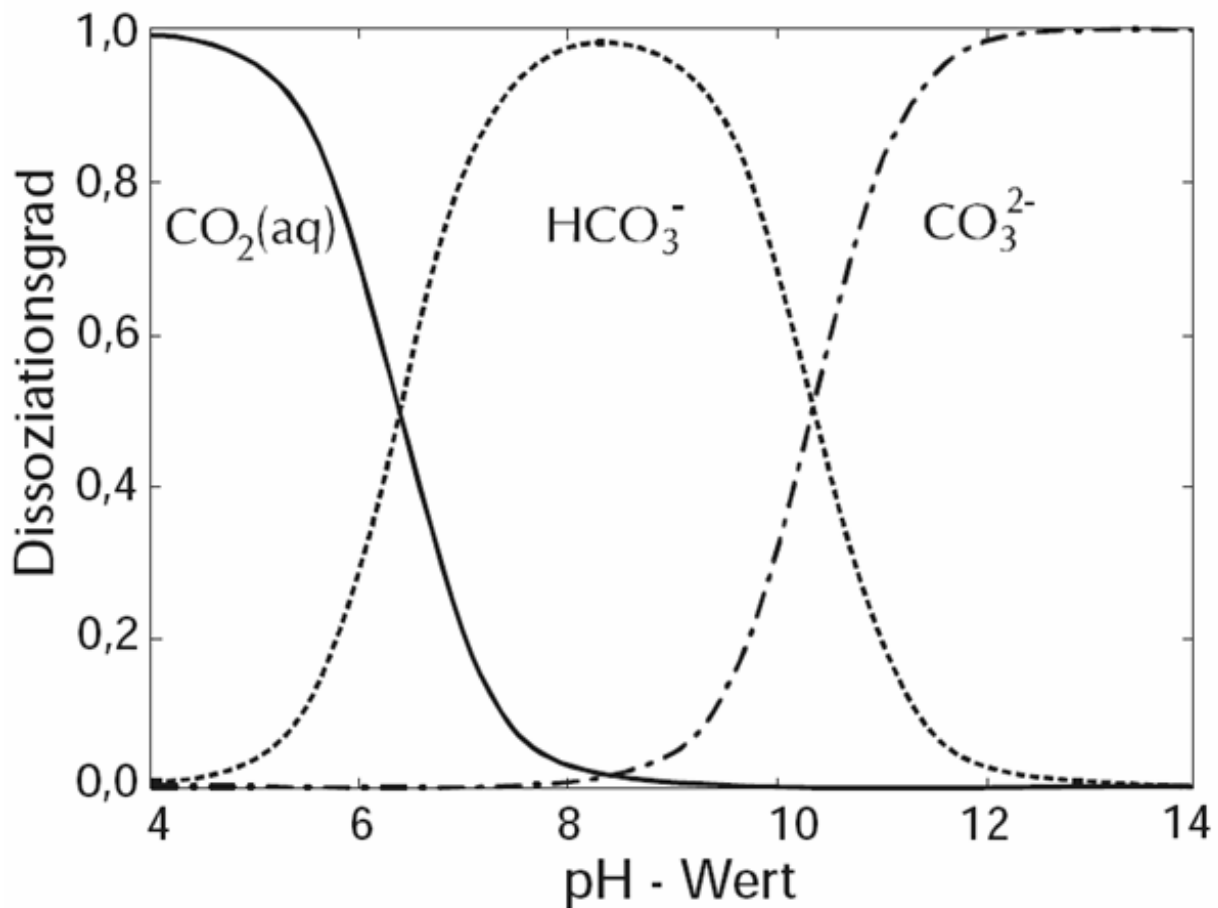


Abb. 2.4.1-1: Schematische Darstellung des Dissoziationsgleichgewichts von Kohlendioxid in verdünnter wässriger Lösung bei 25 °C.^[76]

Es sind drei wasserfreie polymorphe Phasen des Calciumcarbonats bekannt, nämlich Calcit, Aragonit und Vaterit. Die Polymorphie in den wasserfreien Mineralen lässt sich durch die mittlere Größe des Calciums und dessen mittleren Raumbedarf in den Gittertypen erklären.^[77] Auf diese drei Phasen wird später noch genauer eingegangen. Es existieren zwei weitere pseudopolymorphe Minerale: Monohydrocalcit und Ikait. Der Monohydrocalcit ist das Monohydrat des Calciumcarbonats. Es wurde ursprünglich aus Ikait, dem Hexahydrat des Calciumcarbonats synthetisiert.^[78] Jedoch kristallisierte dieser innerhalb weniger Stunden in die wasserfreie Phase Calcit um. Durch Additive, wie z. B. Magnesium, konnte der Monohydrocalcit direkt in einem Temperaturbereich von 0-40 °C synthetisiert werden.^[79] Das optimale Verhältnis von Calcium zu Magnesium entspricht dem Ionenverhältnis im künstlichen Meerwasser^[80],

welches später für die Synthesen von Monohydrocalcit benutzt wurde.^[81, 82] Der Monohydrocalcit kommt in der Natur in Sedimentgesteinen^[83-86] unter anderem auch am Ikka Fjord vor, dem ersten Fundort des Ikait. Geochemische Daten belegen, dass der Monohydrocalcit eine metastabile Phase bei der Rekristallisation von Ikait zu Calcit darstellt.^[87] Er kommt auch in Lebewesen vor, wie z. B. in Blasensteinen von Meerschweinchen^[88] und als Gehörsteinchen in manchen Wirbeltieren.^[89]

Die zweite pseudopolymorphe Phase ist der Ikait. Dieses Mineral verdankt dem Ikka Fjord in Grönland, dem ersten Fundort, seinen Namen. Dort liegt der Ikait in 3-7 °C kaltem Wasser als 20 m hohe Säulen vor.^[90] Ikait wurde auch in anderen fluvialen Umgebungen vorgefunden.^[91-94] Im Labor konnte Ikait schon 1865 von Pelouze durch Einleiten von CO₂ in eine CaO/Zucker-Lösung synthetisiert werden.^[95] Sonst konnte Ikait in dem Blut und Schalen von Krustentieren gefunden werden.^[96] Krauss et al. stellten Ikait aus einer eisgekühlten Calciumchlorid- und einer Natriumcarbonat-Lösung her.^[78] Weitere Untersuchungen ergaben, dass der metastabile Ikait sich bei 8 °C an der Luft oder in der Mutterlauge zu Calcit umwandelt. Wird das Hexahydrat unter ständigem Absaugen des Wassers entwässert, so kristallisiert Monohydrocalcit.^[78]

Eine weitere Phase des Calciumcarbonats ist das amorphes Calciumcarbonat (ACC).^[97-100] Bei der Kristallisation von Calciumcarbonat ist dies nach der Stufenregel von Ostwald^[101] die erste Phase, die kristallisiert. Das ACC enthält eingeschlossenes und interstitielles Wasser, jedoch kann der Gehalt an Wasser variieren.^[1, 97, 100, 102] Das amorphe Calciumcarbonat wandelt sich im Weiteren in wässrigen Lösungen zu einer der wasserfreien polymorphen Phasen des Calciumcarbonats um.^[103, 104] ACC ist auch eine wichtige Phase in der Biomineralisation.^[20, 105-107] Strukturelle Untersuchungen an biogenen ACC haben ergeben, dass die Nahordnung des ACC der Struktur einer der drei wasserfreien polymorphen Phasen ähnelt.^[97, 108-110] Es kann sowohl als

2. Theoretischer Hintergrund

Speicherphase^[20, 107, 111, 112] als auch als Übergangsphase^[106, 113, 114] dienen. Das amorphe Calciumcarbonat dient beispielsweise der Assel *Porcellio Scaber* als CaCO_3 -Speicher^[111], außerdem dient es der Posthornschncke *Biomphalaria glabrata* als Precursorphase zum Aufbau des Schneckenhauses.^[115] Alle Phasen sind in Tabelle 2.4.1-1 noch einmal in einer Übersicht mit den wichtigsten Informationen zusammengefasst.

Tabelle 2.4.1-1: Übersicht über die polymorphen und pseudopolymorphen Phasen des Calciumcarbonats.

Mineral	Calcit ^[116]	Aragonit [117, 118]	Vaterit ^[119]	Monohydro- calcit ^[120]	Ikait ^[121]
Formel	CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Raum- gruppe	$R\bar{3}c$ (167)	$Pmcn$ (62)	$P6_3/mmc$ (194)	$P3_1$ (144)	$C2/c$ (15)
Kristall- system	trigonal	ortho- rhombisch	hexagonal	trigonal	monoklin
Gitter- konstanten / Å	a = 4,991 c = 17,062 $\gamma = 120^\circ$	a = 4,959 b = 7,964 c = 5,738	a = 4,130 c = 8,490 $\gamma = 120^\circ$	a = 10,5536 c = 7,5446 $\gamma = 120^\circ$	a = 8,792 b = 8,312 c = 11,021 $\beta = 110,53^\circ$
Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,71	2,93	2,65	2,43	1,83
Stabilität	stabilste Phase bei Normal- bedingungen	stabil oberhalb 70 °C	metastabil unterhalb 10 °C	Wasser- abgabe ab 60-80 °C	stabil bei 0-4 °C
ICDD- Referenz	83-0578	76-0606	72-0506	83-1923	75-1733

Auf die wasserfreien polymorphen Minerale Calcit, Aragonit und Vaterit wird im Folgenden genauer eingegangen. Die physikochemischen Eigenschaften der

drei wasserfreien CaCO_3 -Polymorphe, z. B. Löslichkeit, Morphologie, sind unterschiedlich.^[81, 99, 103, 122-126] Diese Phasen sollen nun noch etwas genauer charakterisiert werden. Die pseudopolymorphen Phasen und das ACC sind eigentlich nicht Thema dieser Arbeit; sie werden jedoch später zum Vergleich herangezogen. Das Mg-ACC ist vergleichbar mit dem additiv-freien ACC. Bei der Synthese ist Magnesium anwesend, welches das amorphe Calciumcarbonat stabilisiert und die Kristallisation inhibiert.^[11, 127, 128] Die Calcium-Kationen werden durch die Magnesiumionen im Kristallgitter substituiert. Das Mg-ACC gilt als Precursorphase für die Bildung von Mg-Calcit und von Dolomit.^[11, 127]

2.4.2 Calcit

Calcit ist die thermodynamisch stabilste Phase des Calciumcarbonats bei 25 °C und 1013 hPa.^[129] Calcit kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Struktur lässt sich analog zur Halit-Struktur beschreiben. Die Natrium- und die Chloridionen werden durch Calcium und Carbonationen ersetzt. Dann wird die Elementarzelle durch Stauchung entlang der dreizähligen Drehachse verzerrt, um eine flächenzentrierte rhomboedrische Elementarzelle zu erhalten.^[130] Die Elementarzelle ist in Abbildung 2.4.2-1 dargestellt.

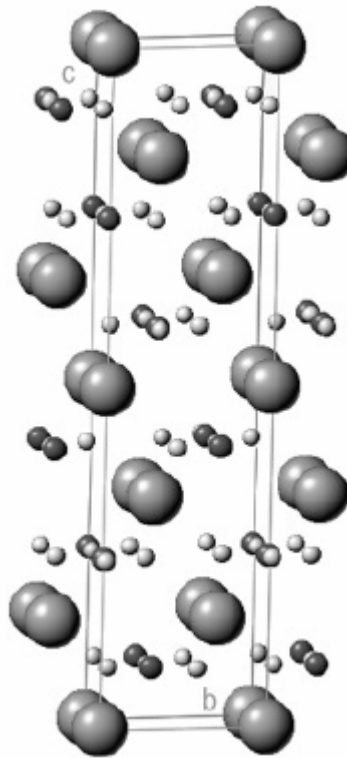


Abb. 2.4.1-1: Elementarzelle der CaCO_3 -Phase Calcit (Kohlenstoff = schwarz, Sauerstoff = hellgrau und Calcium = grau).^[131]

Es existieren noch weitere Calcitphasen bei extremen Bedingungen. So existieren verschiedene Hochdruckphasen. Diese wurden von Calcit II bis Calcit V durchnummeriert. Calcit III ist z. B. bis 6,16 GPa bei Raumtemperatur stabil und wandelt sich bei 345 °C in Aragonit um.^[132] Neben den Hochdruckphasen gibt es auch eine Hochtemperaturphase, die bei Normaldruck bei etwas 985 °C stabil ist. Diese Phase ist strukturell eng mit dem normalen Calcit verwandt, denn sie kristallisiert in der Raumgruppe $R3m$.^[133] Die Kristallformen nach Tracht und Habitus sind ungewöhnlich reich. Es sind mehr als 1000 Flächenkombinationen beschrieben worden. Diese Flächenkombinationen werden in vier grundsätzliche Trachten eingeordnet, erstens in die rhomboedrische, zweitens die prismatische, drittens die tafelige und viertens die sklenoedrische Tracht.^[77] Calcit besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit nach $(10\bar{1}1)$. Er ist außerdem eines der Skalamminerale bei der Härteprüfung nach Mohs. Es besitzt eine Mohs'sche Härte von drei und ist somit mit einer

Kupfermünze oder mit einem Messer leicht ritzbar. Calcit kommt in der Natur in Tropfsteinhöhlen, Kalkstein, Kalksintern und Thermalabsätzen^[77] vor. Es ist auch ein wichtiges Biomineral. Es kommt z. B. als Einkristall in Seeigelstacheln^[134], in Schwämmen^[25] und in Schalen von Weichtieren^[41] vor.

2.4.3 Aragonit

Aragonit ist thermodynamisch eine metastabile Phase des Calciumcarbonats bei Normalbedingungen.^[37, 39] Aragonit ist jedoch die stabilste Phase des Calciumcarbonats oberhalb 70 °C und 1013 hPa oder bei extremen Drücken. Aragonit kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pmcn*. Hier liegen die Calciumionen annähernd auf den Positionen einer hexagonal dichtesten Packung, die durch Stauchung entlang der sechszähligen Achse verzerrt wird. Dadurch entstehen Schichten von Calciumionen parallel zu (001). Dies steht im Gegensatz zur deformierten kubisch dichtesten Packung des Calcits und erklärt die pseudohexagonale Struktur des Aragonits. In der Calcit-Struktur befinden sich die trigonalen Carbonationen genau mittig zwischen den Schichten der Calciumionen. Jedes Calcium ist dort von zwei Sauerstoffatomen umgeben. Bei der Aragonit-Struktur hingegen liegen die Carbonationen nicht genau mittig zwischen den Schichten der Calciumionen und sind um 30 ° nach rechts oder links gedreht, so dass jedes Sauerstoffatom von drei Calciumionen umgeben ist. Dadurch zeigen die Carbonationen entlang (001) in +y- und in die -y-Richtung. Obwohl die Calciumionen in einer hexagonalen Anordnung vorliegen, erniedrigt die Anordnung der Carbonationen die Symmetrie von hexagonal zu orthorhombisch.^[135] Die Elementarzelle des Aragonits ist in Abbildung 2.4.3-1 dargestellt.

2. Theoretischer Hintergrund

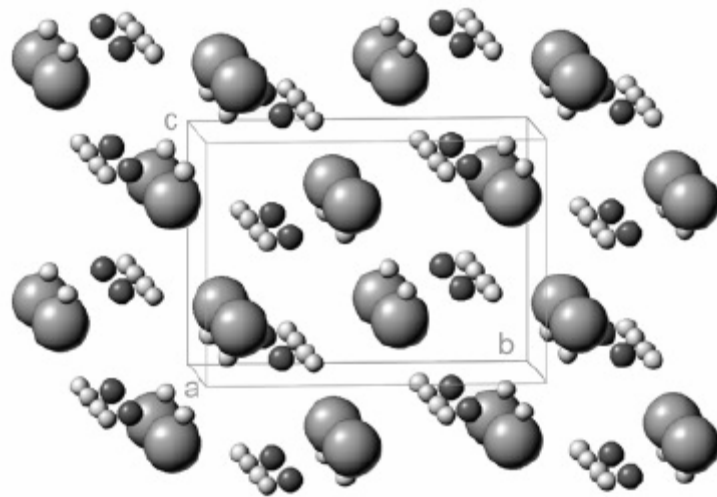


Abb. 2.4.3-1: Elementarzelle der CaCO_3 -Phase Aragonit (Kohlenstoff = schwarz, Sauerstoff = hellgrau und Calcium = grau).^[131]

Aragonit ist bei Raumtemperatur und Normaldruck metastabil, allerdings wandelt er sich bei trockener Lagerung nicht in Calcit um. Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels oder nach längerem Verreiben in einem Mörser transformiert Aragonit langsam in Calcit. Findet eine Phasenumwandlung in Lösung statt, so kristallisiert Calcit in der typischen rhomboedrischen Kristallmorphologie. Bei Erhöhung der Temperatur auf 400 °C vollzieht sich die Umwandlung sehr schnell. Wird der Aragonit erhitzt, so behält der Calcit die typische nadelförmige Morphologie bei.^[136, 137] Diese Umwandlungen sind monotrop bzw. nicht umkehrbar, da der Calcit die stabilste Modifikation des Calciumcarbonats ist. In Abbildung 2.4.3-2 ist das Phasendiagramm von Calcit und Aragonit dargestellt.

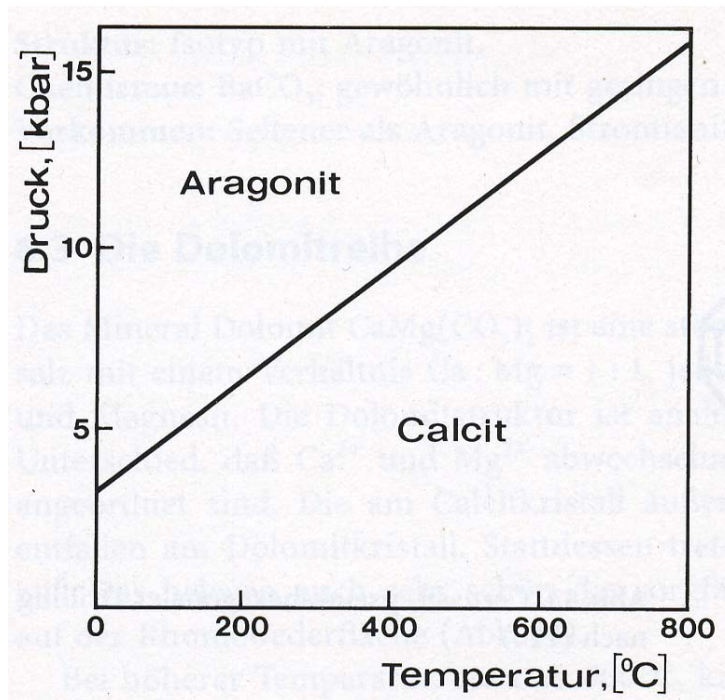


Abb. 2.4.3-2: p,T-Phasendiagramm von Calcit und Aragonit.^[77]

Aragonit ist ein Mineral der Hochdruckmetamorphose und wird in den Geowissenschaften als Geobarometer eingesetzt. Das Mineral ist ein Indikator für seine Entstehungsbedingungen bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen. Diese Bedingung entsprechen der Glaukophan-Schiefer- bzw. Glaukophan-Lawsonit-Fazies.^[138, 139] Aragonit kommt auch in marinen Gewässern vor, da das Magnesium des Meerwassers die Bildung von Aragonit begünstigt.^[140] Es kommt z. B. in Sedimenten an der Nordwestküste Australiens vor.^[141] Der Aragonit ist neben Calcit das häufigste Biomineral.^[125] Dieser ist der anorganische Bestandteil in Perlmutter in Muscheln.^[142-144] In Perlen ist Aragonit häufig auch enthalten.^[145] Außerdem kommt er in Schalen von marinen Einzellern^[146-148] und Korallen^[149-151] vor.

2.4.4 Vaterit

Vaterit ist eine weitere thermodynamisch instabile Phase^[152] des Calciumcarbonats. Es existiert metastabil bei Temperaturen unterhalb von 10 °C.^[153] Der Vaterit kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe *P6/mmc*. Das Calcium ist von acht Sauerstoffatomen umgeben, sechs davon mit einem durchschnittlichen Abstand von 2,4 Å und zwei mit einem durchschnittlichen Abstand von 2,9 Å.^[154] In Abbildung 2.4.4-1 ist die Elementarzelle des Vaterits dargestellt.

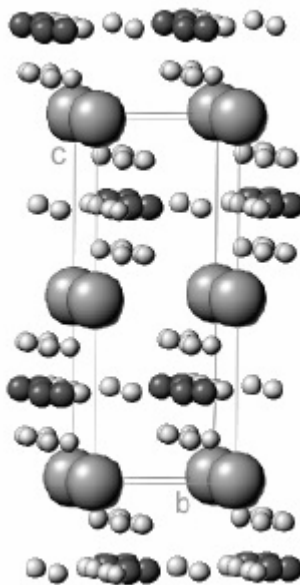


Abb. 2.4.4-1: Elementarzelle der CaCO_3 -Phase Vaterit (Kohlenstoff = schwarz, Sauerstoff = hellgrau und Calcium = grau).^[131]

Bei trockener Lagerung ist der Vaterit stabil, in Wasser löst er sich jedoch auf und rekristallisiert in Calcit oder Aragonit.^[155-159] Die Phasenumwandlungstemperatur des Vaterits variiert stark. Diese ist abhängig von den jeweiligen Synthesebedingungen und liegt im Bereich von 320-460 °C. Die gemessene Enthalpie der Phasenumwandlung liegt bei $3,1 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[125] Vaterit ist ein seltenes Biomaterial und ein sehr seltenes nicht-biologisches Material.^[125, 141, 145] Vaterit wurde auch in Flüssigkeiten gefunden, die bei Bohrungen mitgefördert werden. Außerdem wurde Vaterit in den Appalachen in

2. Theoretischer Hintergrund

Ablagerungen aus dem Ordovizium gefunden.^[160, 161] Als Biomineral kommt es u. a. in Schalen von Weichtieren, in menschlichen Gallensteinen und in Otolithen einiger Fischarten vor.^[162]

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

3.1 Einleitung

Ein Ziel war es, einen modularen Kristallisationsreaktor aufzubauen, in dem sich die wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen phasenrein ohne jegliche Additive kristallisieren lassen. Außerdem sollte der Prozess noch kontinuierlich sein, d. h. anders als in einem einfachen Rührreaktor. Zum Aufbau des Kristallisationsreaktors wurden gängige Laborglasgeräte verwendet, die teilweise vom Glasbläser zu doppelwandigen temperierbaren Geräten erweitert wurden. Das Prinzip dieser Anlage beruht auf der Mischung einer Calciumchlorid-Lösung mit einer Natriumcarbonat-Lösung, wie dies vielfach in der Literatur beschrieben wird. Bei der Calciumchlorid-Lösung wurde Calciumchlorid-Hexahydrat von Riedel-de-Haen verwendet. Für die Natriumcarbonat-Lösungen wurde wasserfreies Natriumcarbonat von Riedel-de-Haen verwendet.

3.2 Kristallisation von Calciumcarbonat

Generell kann man sagen, dass die Kristallisation von Calciumcarbonat in wässrigen Lösungen in drei Teilschritten verläuft. Zunächst bildet sich als Precursorphase amorphes Calciumcarbonat.^[98, 126, 163-169] ACC ist jedoch eine metastabile Phase, die sich nach der Stufenregel von Ostwald^[170] in Vaterit umwandelt. Dieser Vaterit ist ebenfalls eine metastabile Phase und wandelt sich in eine der stabileren Phasen entweder Aragonit oder Calcit um. Aragonit kann sich später auch noch in Calcit umwandeln. Die Umwandlung von Vaterit in Calcit oder Aragonit kann durch zwei verschiedene Prozesse geschehen, entweder durch eine Festkörper-Transformation^[171, 172] oder durch Auflösungs-

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

und Rekristallisationsprozesse.^[103, 168, 169, 172, 173] Die Festkörper-Transformation ist thermisch induziert bei geringer Feuchtigkeit, wohingegen die Auflösungs- und Rekristallisationsprozesse eine hohe Feuchtigkeit benötigen.^[172] Für die weitere Interpretation der Ergebnisse werden nur die Auflösungs- und Rekristallisationsprozesse interessant sein, da die Kristallisation in wässrigen Lösungen stattfindet.

3.3 Synthese von Aragonit und Vaterit

Der modulare Kristallisationsreaktor zur Synthese der wasserfreien CaCO_3 -Polymorphe Aragonit und Vaterit ist in Abbildung 3.3-1 dargestellt.

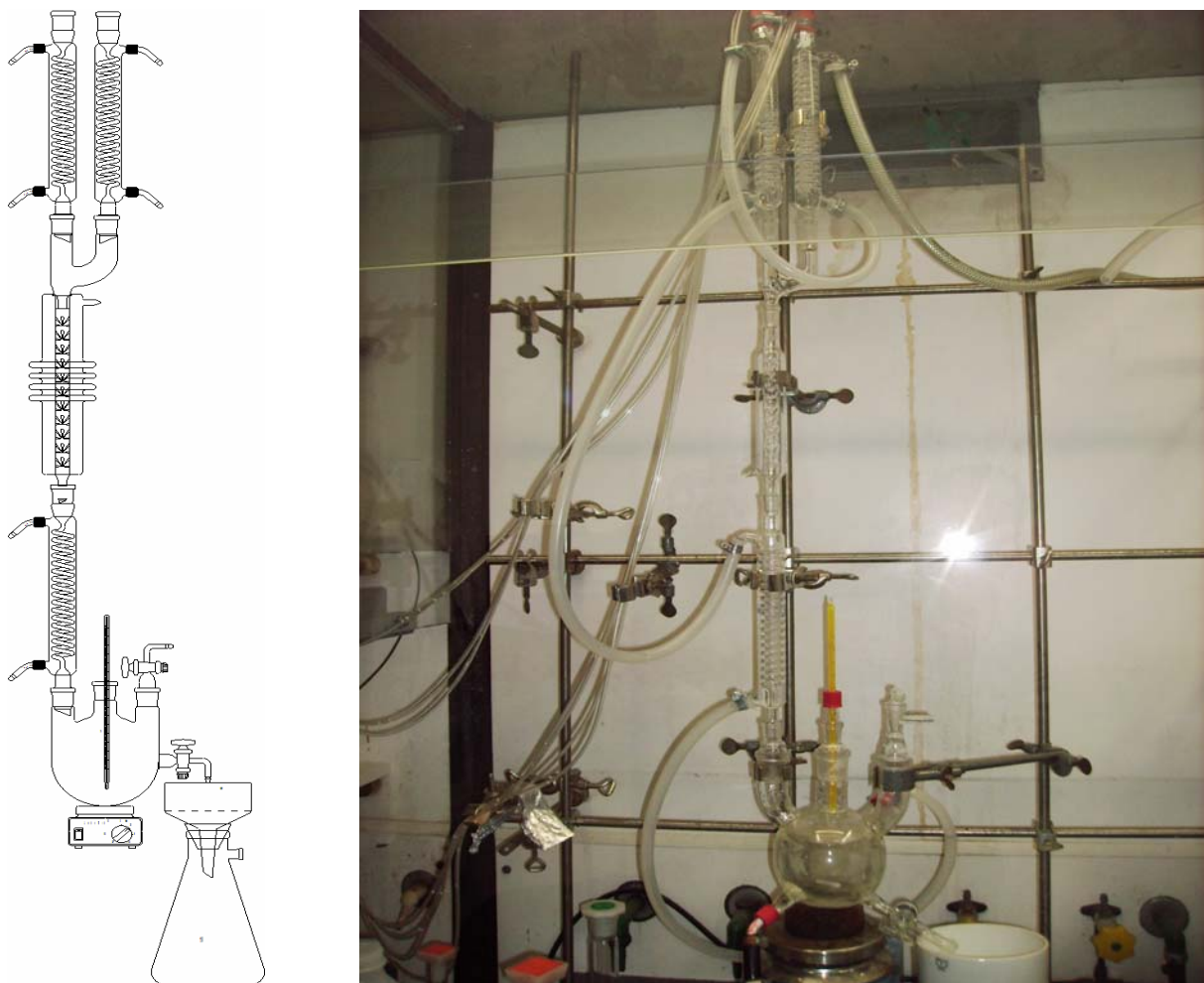


Abb. 3.3-1: Schematische Zeichnung und Photo des modularen Kristallisationsreaktors für die Synthese von Aragonit und Vaterit.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

Der ganze modulare Kristallisationsreaktor ist temperaturkontrolliert, indem doppelwandige Glasgeräte benutzt werden. Die vortemperierten Lösungen werden jeweils mit einer Peristaltikpumpe in die zwei oberen Schlangenkühler gepumpt, wo diese auf die definierte Temperatur eingestellt werden. In dem doppelwandigen Zweihalsaufsatz vereinigen sich die beiden Eduktlösungen und werden in der Vigreux-Kolonne durch turbulente Strömungen miteinander gut vermischt. In einem weiteren Schlangenkühler kristallisiert die entstandene Calciumcarbonat-Dispersion und fließt in einen 0,5 L doppelwandigen Dreihalskolben mit Hahn, der als Rührreaktor dient. Hier können bei Bedarf verschiedene Verweilzeiten eingestellt werden. Der Hahn des Rührreaktors ist jedoch geöffnet, so dass die Verweilzeit nur 2 Sekunden beträgt. Nach dem Rührreaktor wird das Calciumcarbonat mit einem temperaturkontrollierten Büchnertrichter, der an einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist, abgefiltert. Das Filtrat wird mit Ethanol gewaschen, um weitere Kristallisationsvorgänge zu verhindern und um Lösungsreste zu entfernen. In der Tabelle 3.3-1 sind die Synthesebedingungen der wasserfreien Polymorphe Aragonit und Vaterit im modularen Kristallisationsreaktor aufgeführt.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

Tab. 3.3-1: Synthesebedingung für Aragonit und Vaterit im modularen Kristallisationsreaktor.

Synthesebedingungen	Aragonit	Vaterit
$\text{CaCl}_2 \text{ (aq)} / \text{mol L}^{-1}$	0,1	2,0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} / \text{mol L}^{-1}$	0,1	0,05
$v \text{ (CaCl}_2\text{)} / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	123	123
$v \text{ (NaCO}_3\text{)} / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	123	123
Temperatur / °C	80	1
Vorbehandlung der Eduktlösungen	Lösung auf 80 °C erwärmt	Lösung im Eisbad vorgekühlt
Filter	Blauband	Weißband
pH ($\text{CaCl}_2 \text{ (aq)}$)	4	2,7
pH ($\text{NaCO}_3 \text{ (aq)}$)	11,4	11,4
pH (CaCO_3 -Dispersion)	10,8	8,7
Konfiguration	A	A

Die Variable Konfiguration berücksichtigt die Asymmetrie des Zweihalsaufsatzes. Der Zweihalsaufsatz besteht aus einem geraden Rohr und einem gewinkelten Rohr. Konfiguration A beschreibt, dass die Calciumchlorid-Lösung durch das gerade Rohr und die Natriumcarbonat-Lösung durch das gewinkelte Rohr geleitet werden. Die Konfiguration B ist umgekehrt geschaltet, die Calciumchlorid-Lösung läuft durch den gewinkelten und die Natriumcarbonat-Lösung durch den geraden Teil des Zweihalsaufsatzes. Die Konfiguration hat einen Einfluss auf die entstehenden Phasen. de Keyser und Deguelde beschrieben schon 1950, dass es einen Unterschied macht, welche der Eduktlösungen in einem Rührkessel vorgelegt wird.^[174] Sie begründeten diesen Einfluss durch den anfänglichen pH-Wert und durch das molare Verhältnis bei der Vereinigung der Eduktlösungen. Bei der Zugabe einer Lösung zu einer vorgelegten Lösung ist die Durchmischung zunächst nicht perfekt, was bedeutet,

dass sich der pH-Wert temporär unterscheidet, bis eine gute Durchmischung beider Eduktlösungen erreicht wurde. Da allerdings die Ausfällung sofort bei der Vereinigung der beiden Lösungen stattfindet, werden diese Fällungen und die somit entstehenden Phasen beeinflusst. Das molare Verhältnis von Calcium- zu Carbonationen beeinflusst die Keimbildungsenergie. Diese kontrolliert die entstehende Morphologie und somit die entstehende Phase. Dies ist in Abbildung 3.3-2 dargestellt.

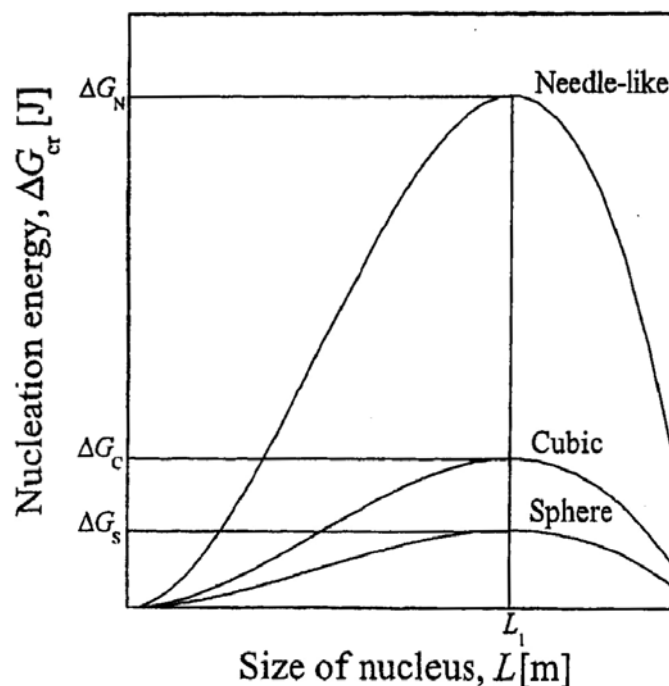


Abb. 3.3-2: Einfluss der Keimbildungsenergie auf die Morphologie von Calciumcarbonat.^[175]

Bei einem hohen Überschuss von Calciumionen wird die Bildung von Vaterit begünstigt, da die sphärischen Morphologien des Vaterits bevorzugt gebildet werden.^[99, 176-178] Bei der Vereinigung der Eduktlösungen wird zunächst keine perfekte Durchmischung erreicht. Somit ist das molare Verhältnis von Calcium- zu Carbonationen zunächst anders, was die Entstehung anderer polymorpher Phasen begünstigen kann. Das molare Verhältnis ist aber eine wichtige Variable bei der Wahl der Molarität der Eduktlösungen. Die Molarität der Lösungen beeinflusst auch den pH-Wert der Produktlösungen und somit auch das

Gleichgewicht des System Hydrogencarbonat/Carbonat. Eine weitere Variable ist der Filter. Blaubandfilter kann für die Vateritsynthese nicht benutzt werden, da die Vateritkristallite die Poren des Blaubandfilters verstopfen, so dass die Produktlösung nicht abgesaugt werden kann.

3.4 Synthese von Calcit

Für die Synthese des Calcits wurde der Aufbau des modularen Kristallisationsreaktors verändert. Hier wurden die Vigreux-Kolonnen und der Schlangenkühler, die nach dem Zweihalsaufsatz geschaltet waren, durch einen neuen Rührreaktor mit einem Volumen von 1 L ersetzt. Hier fließen die Eduktlösungen jeweils in einen Schlagenkühler und werden im doppelwandigen Zweihalsaufsatz vereinigt. Die Calciumcarbonat-Dispersion fließt zunächst in den ersten Rührreaktor mit einem Volumen von 0,5 L. Der Hahn des Rührreaktors bleibt zunächst geschlossen, bis der Reaktor gefüllt ist. Dann wird der Hahn des ersten Rührreaktors so weit geöffnet, bis ein Gleichgewicht zwischen zugepumpter und ablaufender Dispersion im ersten Kessel eingestellt ist. Nun füllt sich der zweite Rührkessel mit einem Volumen von 1 L. Nun wird auch hier ein Gleichgewicht von zulaufender Flüssigkeit aus dem ersten Reaktor und der abgelassenen Dispersion mit Hilfe eines Hahns eingestellt. Das Calciumcarbonat wird dann mit einem temperierten Büchner-Trichter abfiltriert. Die folgende Abbildung 3.4-1 zeigt den genauen Aufbau.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

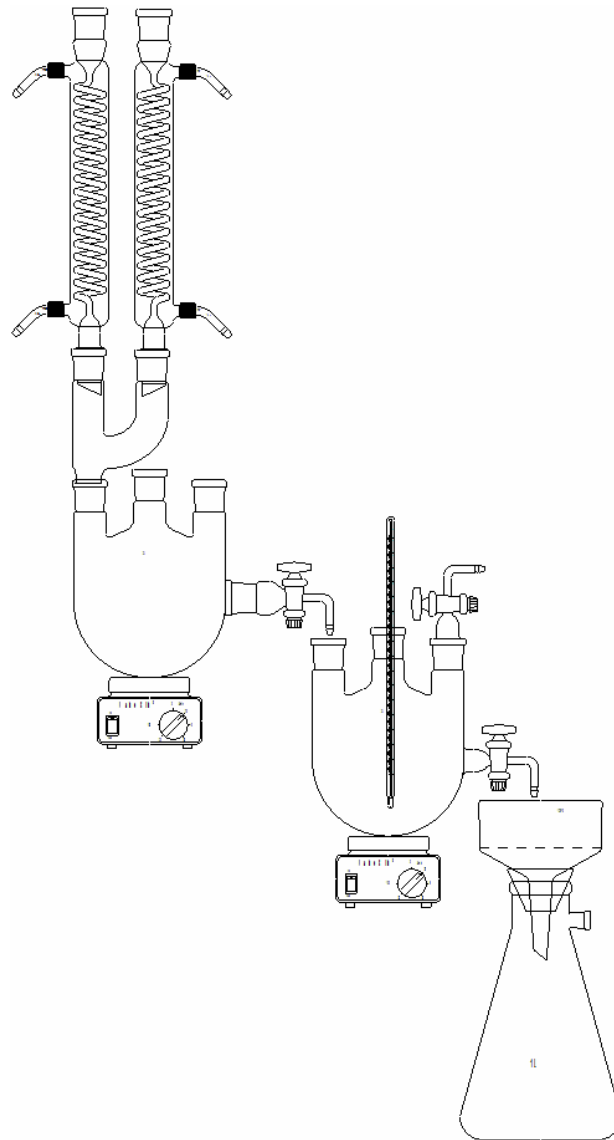


Abb. 3.4-1: Schematische Zeichnung des Aufbaus des modularen Kristallisationsreaktors für die Synthese von Calcit.

Diese Umbauten wurden vorgenommen, da die Verweilzeit der Calciumcarbonat-Dispersion im modularen Kristallisationsreaktor erhöht werden musste. Nach der Ostwaldschen Stufenregel bildet sich zunächst Vaterit als metastabile Phase, welche dann bei 40 °C in Calcit umkristallisiert. Somit muss die Verweilzeit erhöht werden, so dass die Umkristallisierung komplett abgeschlossen ist und keine Verunreinigungen von Vaterit mehr vorhanden sind. Die Verweilzeit stieg somit auf 6 Stunden an. Geringere Verweilzeiten führten nicht zum Erfolg, da das Röntgenpulverdiffraktogramm immer noch Anteile von Vaterit zeigte. Der Prozess ist immer noch kontinuierlich, da die Verweilzeit

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

durch niedrige Zuflussraten und durch den zusätzlichen Rührreaktor erhöht wird. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 3.4-1 zusammengefasst.

Tab. 3.4-1: Synthesebedingung von Calcit im modularen Kristallisationsreaktor.

Synthesebedingungen	Calcit
$\text{CaCl}_2 \text{ (aq)} / \text{mol L}^{-1}$	2,0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} / \text{mol L}^{-1}$	0,05
$v \text{ (CaCl}_2\text{)} / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	3
$v \text{ (NaCO}_3\text{)} / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	3
Temperatur / °C	40
Vorbehandlung der Eduktlösungen	Lösung auf 40 °C erwärmt
Filter	Blauband
pH ($\text{CaCl}_2 \text{ (aq)}$)	2,7
pH ($\text{NaCO}_3 \text{ (aq)}$)	11,4
pH (CaCO_3 -Dispersion)	8,7
Konfiguration	A

Han et al. beschrieb 2006 den Einfluss der Calciumionen-Konzentration auf die Kristallisation von Calcit. Hier wurde Calcit durch Einleiten einer Gasmischung N_2/CO_2 in eine Calciumchlorid-Lösung synthetisiert. Hier wurde beobachtet, dass eine höhere molare Konzentration der Calciumionen eine Umkristallisation von Vaterit in Calcit begünstigt.^[179] Deshalb wurde ein hohes molares Verhältnis von Calcium- zu Carbonationen gewählt.

3.5 Synthese von Mg-ACC

Aus der Literatur ist bekannt das Magnesium die Kristallisation von Calciumcarbonat inhibieren kann.^[11, 127, 128] Nach der Fällung mit einer Lösung aus Calcium- und Magnesiumchlorid und einer Kaliumcarbonatlösung fiel eine weiße Substanz aus. Das Röntgenpulver-diffraktogramm zeigte, dass diese gefällte Substanz amorph ist. Damit war ausgeschlossen, dass es sich bei dem Präzipitat um Mg-Calcit oder Aragonit handelt.^[128, 180-184] Nun wurden die Konzentrationen der Calcium- und Magnesiumchlorid-Lösungen optimiert, um eine optimale Ausbeute an Mg-ACC zu erreichen. Hier ist zu beachten, dass die Konzentration des Magnesium nicht zu hoch gewählt wird, da mit steigendem Magnesiumgehalt bevorzugt die Mineralphasen Mg-Calcit und Aragonit gefällt werden.^[127] So wurde die optimale Konzentration für die Synthese des Mg-ACC im modularen Kristallisationsreaktor ermittelt. Für die Synthese von Mg-ACC wird der Aufbau des modularen Kristallisationsreaktors benutzt wie für die Synthese von Aragonit und Vaterit. In Tabelle 3.5-1 sind die Synthesevorschriften für Mg-ACC zusammengefasst.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

Tab. 3.5-1: Synthesebedingung von Mg-ACC im modularen Kristallisationsreaktor.

Synthesebedingungen	Mg-ACC
$\text{CaCl}_2 \text{ (aq)} / \text{mol L}^{-1}$	0,045
$\text{MgCl}_2 \text{ (aq)} / \text{mol L}^{-1}$	0,053
$\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} / \text{mol L}^{-1}$	0,05
$V(\text{CaCl}_2) / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	123
$V(\text{NaCO}_3) / \text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	123
Temperatur / °C	25
Vorbehandlung der Eduktlösungen	keine Vorbehandlung nötig
Filter	Blauband
pH ((Ca,Mg)Cl ₂ (aq))	8,6
pH (K ₂ CO ₃ (aq))	11,4
pH (CaCO ₃ -Dispersion)	10,2
Konfiguration	A

3.6 Charakterisierung der vier Calciumcarbonat-Produkte des modularen Kristallisationsreaktors

Die gefällten Phasen des Calciumcarbonats wurden mit verschiedenen physikochemischen Methoden charakterisiert.

Die drei polymorphen CaCO₃-Phasen und das Mg-ACC wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert (Abbildung 3.6-1).

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

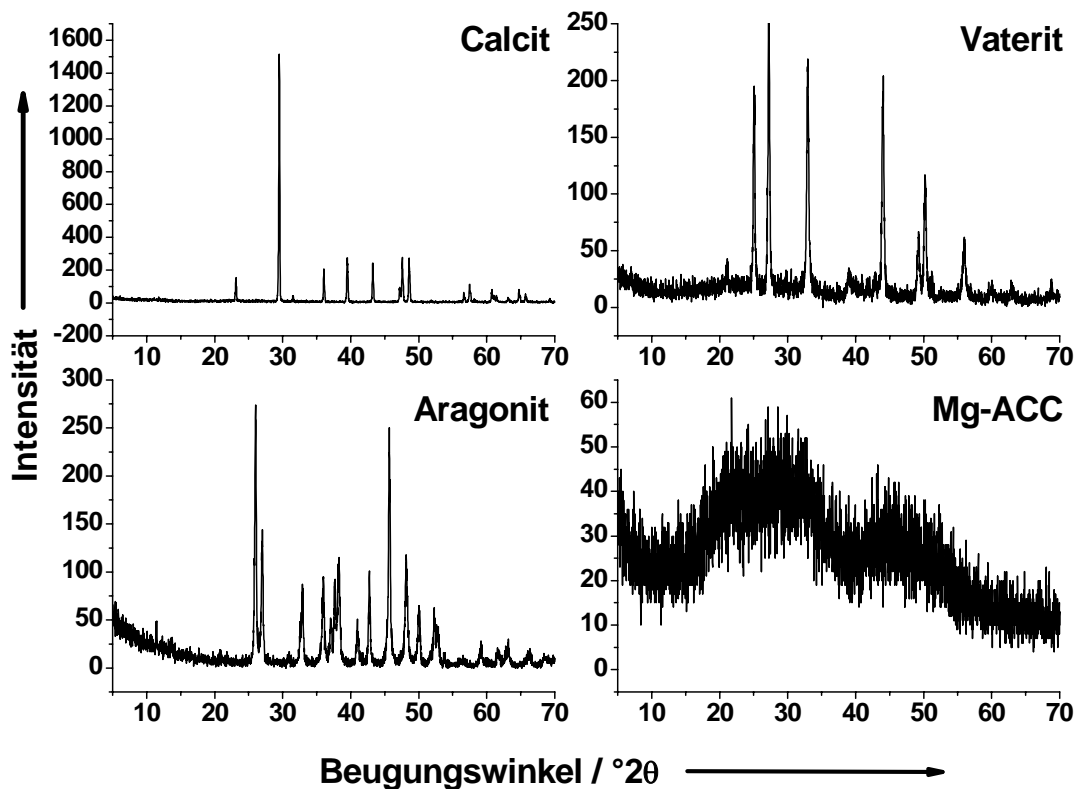


Abb. 3.6-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der drei polymorphen Minerale und des Mg-ACC.

Diese Diffraktogramme zeigen, dass die drei polymorphen Phasen Aragonit, Calcit und Vaterit röntgenographisch phasenrein vorliegen. Keine anderen Phasen wurden in den Diffraktogrammen gefunden. Die Diffraktogramme der drei polymorphen Minerale wurden mit Referenzdaten aus der ICDD-Datenbank verglichen. Der Aragonit wurde mit dem Eintrag #76-0606, der Calcit mit #83-0577 und der Vaterit mit #72-0506 abgeglichen. Das Diffraktogramm des Mg-ACC zeigt, dass es sich um eine röntgenamorphe Substanz handelt.

Die drei polymorphen CaCO_3 -Minerale und das Mg-ACC wurden weiterhin mit Hilfe der Infrarotspektroskopie charakterisiert (Abbildung 3.6-2).

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

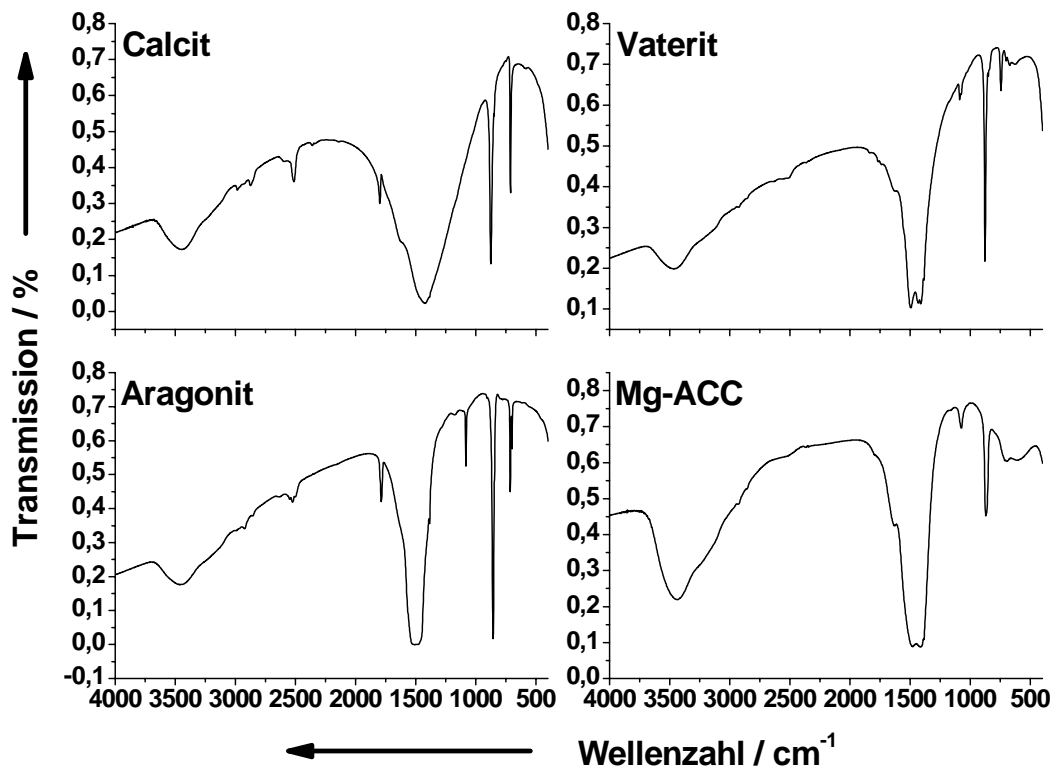


Abb. 3.6-2: Infrarotspektren der drei polymorphen Phasen und des Mg-ACC.

Diese Spektren wurden mit den von Andersen und Brecevic gemessenen Spektren verglichen.^[122] Die gemessenen Spektren der vier Phasen stimmen mit diesen Referenzspektren überein. Auch die Infrarot-Spektren zeigen somit die Phasenreinheit der drei polymorphen Calciumcarbonatphasen.

Die drei polymorphen CaCO₃-Minerale und das Mg-ACC wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildungen 3.6-3 bis 3.6-6).

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

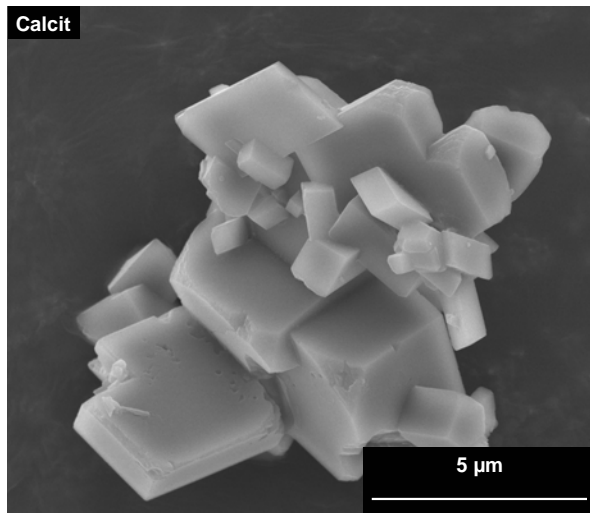


Abb.3.6-3: REM-Bild von Calcit

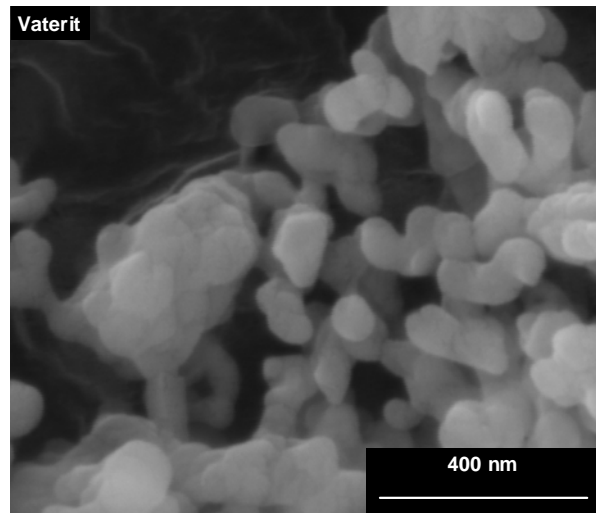


Abb.3.6-4: REM-Bild von Vaterit

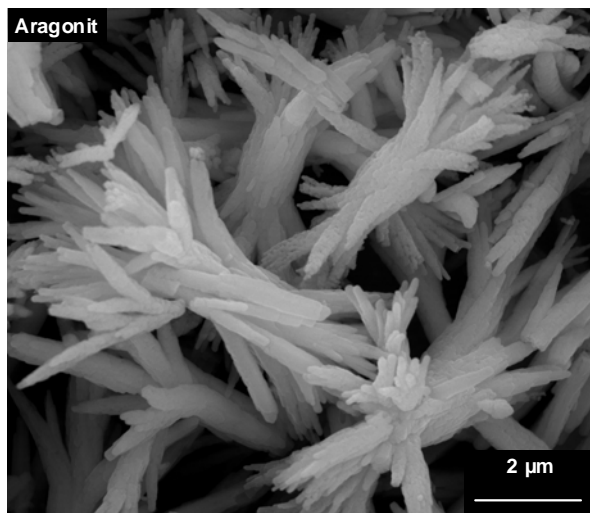


Abb 3.6-5: REM-Bild von Aragonit

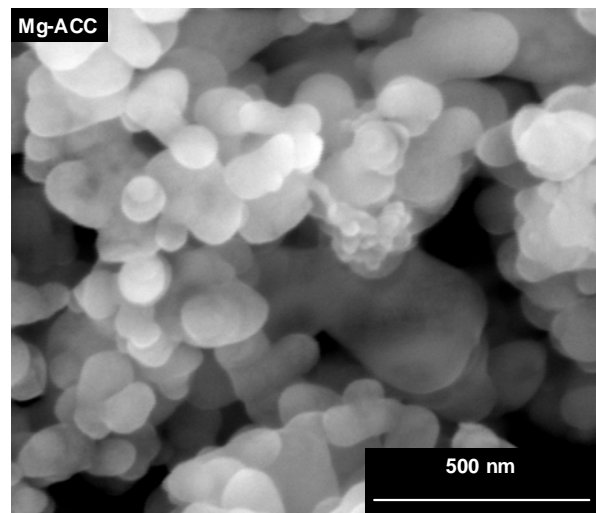


Abb.3.6-6: REM-Bild von Mg-ACC

Calcit (oben links) zeigt die typische rhomboedrische Morphologie. Die Rhomboeder sind hier agglomeriert und weisen Partikelgrößen von ungefähr 1 μm bis 5 μm auf. Vaterit (oben rechts) zeigt etwa 100 nm bis 200 nm große sphärische Partikel. Die Aufnahme des Aragonits (unten links) zeigt die typische nadelförmige Morphologie. Aufgrund dieser Morphologie ist die Größe der Aggregate nicht homogen, sondern abhängig von der Richtung. Die Länge der Nadel beträgt etwa 2 μm bis 4 μm , wohingegen diese nur eine Breite und Höhe von ca. 200 nm bis 400 nm aufweisen. Das Mg-ACC (unten rechts) besteht aus ca. 100 nm bis 300 nm großen sphärischen Partikeln.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

Außerdem wurden von allen Phasen EDX-Spektren aufgenommen. Die Spektren von Calcit und Aragonit zeigten nur die zu erwartenden Signale von Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Vaterit zeigt ein zusätzliches Signal von Natrium. Dieses scheint das Calcium teilweise zu substituieren. Das Mg-ACC zeigte erwartungsgemäß noch ein zusätzliches Signal von Magnesium, da dieses sich in relativ hoher Konzentration in der Eduktlösung befindet. Auch ein schwaches Kaliumsignal war noch zu erkennen. Die Gehalte der Elemente wurden dann mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt.

Die drei polymorphen CaCO_3 -Minerale und das Mg-ACC wurden mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 3.6-7). Zum Vergleich der Spektren wurden noch zusätzlich die Spektren von Monohydrocalcit und Ikait hinzugefügt. Diese beiden pseudopolymorphen Phasen wurden von Dr. M. Neumann synthetisiert. So konnte eine Übersicht der ^{13}C -MAS-Messungen erstellt werden, der alle Calciumcarbonate miteinander vergleicht.^[185]

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

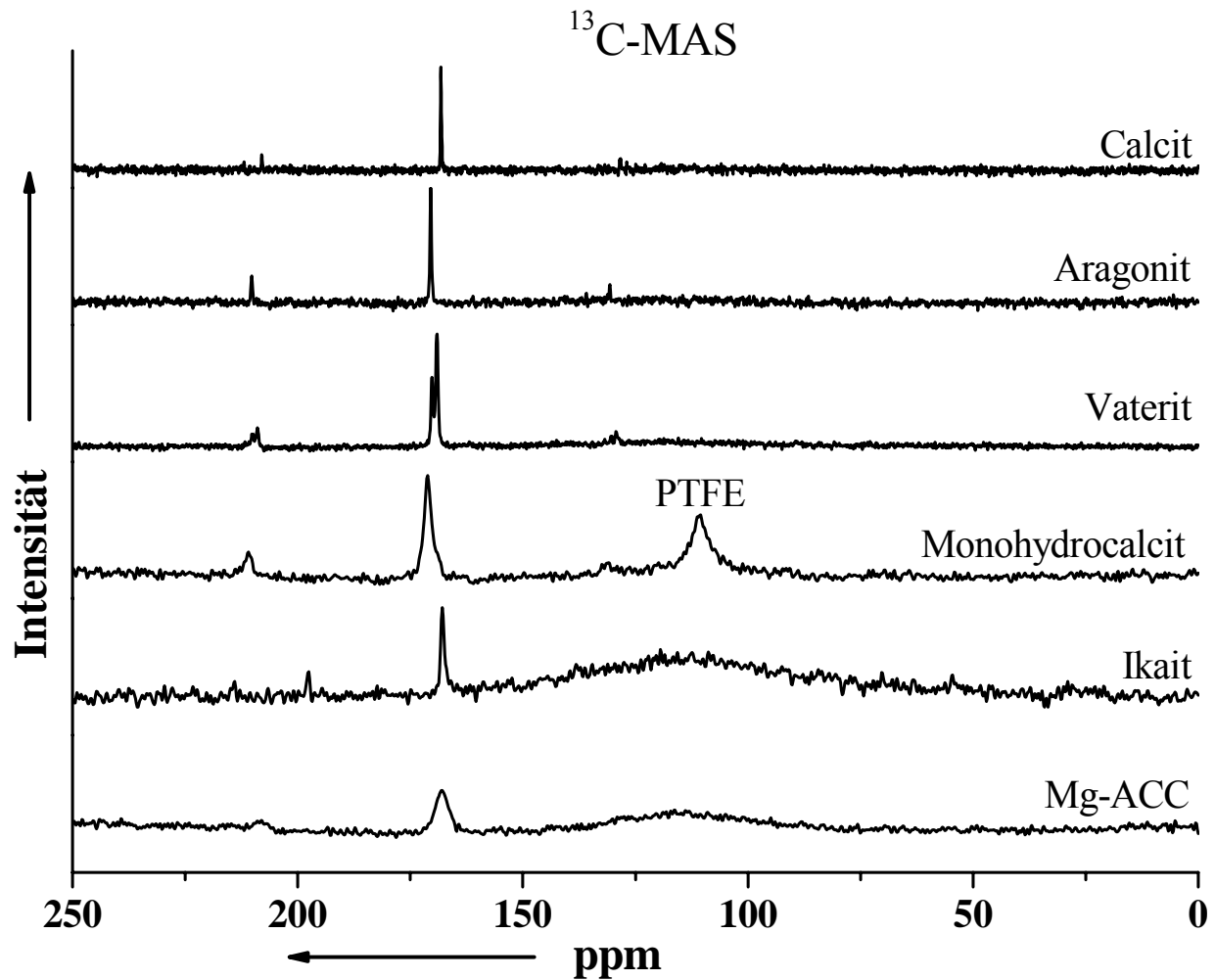


Abb. 3.6-7: ^{13}C -MAS-Spektrum der Calciumcarbonatphasen.

Aufgrund der geringen Verfügbarkeit von Monohydrocalcit wurde der Rotor mit PTFE aufgefüllt, was ein zusätzliches Signal im ^{13}C -Spektrum ergibt. Um die Lagen der chemischen Verschiebung besser erkennen zu können, ist in Abbildung 3.6-8 der Bereich von 155 bis 180 ppm vergrößert.

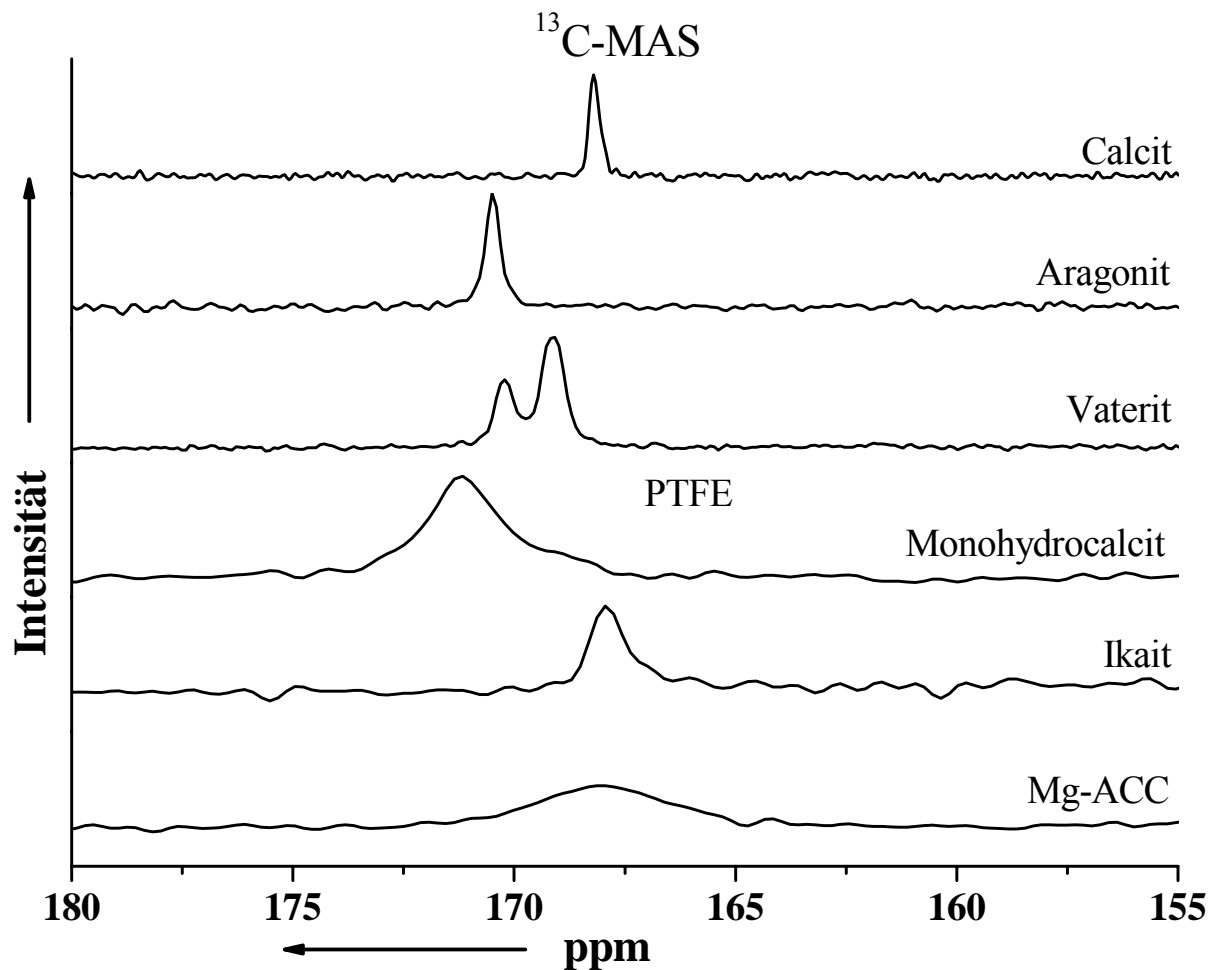


Abb. 3.6-8: Vergrößerung des ^{13}C -MAS-Spektrum der Calciumcarbonatphasen.

Die gemessenen Signale stimmen gut mit den ^{13}C -Messungen von Papenguth et al. überein.^[186] Der Vergleich der Ergebnisse ist in Tabelle 3.6-1 dargestellt. Man erkennt, dass die Halbwertsbreite der chemischen Verschiebung bei der amorphen Phase am höchsten ist. Dies war zu erwarten, da amorphe Substanzen nur eine Nahordnung und keine Fernordnung aufweisen. Auch die Signale der pseudopolymorphen Phasen weisen eine höhere Halbwertsbreite auf als die wasserfreien polymorphen Phasen.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

Tab 3.6-1: Vergleich der gemessenen Ergebnisse mit Papenguth et al.^[186] (CS = *chemical shift*, zu Deutsch chemische Verschiebung; FWHM = *full width at half maximum*, zu Deutsch Halbwertsbreite; * Vaterit war bei Papenguth et al. nicht phasenrein, sondern enthielt 9 % Calcit)

	Ergebnisse		Papenguth et al. ^[186]	
Phasen	CS / ppm	FWHM / ppm	CS / ppm	FWHM / ppm
Calcit	168,21	0,25	167,9	1,1
Aragonit	170,49	0,4	169,9	1,2
Vaterit	170,12 169,07	0,7 0,6	168,7*	1,9*
Mg-Calcit	168,13	3,4	-	-

Die drei polymorphen CaCO₃-Minerale und das Mg-ACC wurden mit Hilfe der Elementaranalyse charakterisiert (Tab. 3.6-2).

Tab. 3.6-2: Elementgehalte der CaCO₃-Phasen und von Mg-ACC.

Phase	Calcit	Vaterit	Aragonit	Mg-ACC
Ca / Gew.-%	40,01	35,42	40,02	29,08
Mg / Gew.-%	-	-	-	6,58
Na / Gew.-%	0,04	4,15	0,75	-
K / Gew.-%	-	-	-	1,24
C / Gew.-%	11,89	11,78	11,91	10,74
H / Gew.-%	0,17	0,27	0,13	1,57

Die Werte von Calcit und von Aragonit entsprechen annähernd den theoretischen Werten. Vaterit enthält relativ viel Natrium mit etwa 4 Gew.-%. Dieses Natrium konnte durch die spektroskopischen und röntgenographischen Methoden nicht erkannt werden. Das EDX-Spektrum zeigte ein Natriumsignal, so dass eine Elementaranalyse folgen musste, um den genauen Gehalt an Natrium zu bestimmen. Das Mg-ACC enthält neben Calcium erwartungsgemäß

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

auch Magnesium. Das molare Verhältnis von Calcium- zu Magnesiumionen ist in der Eduktlösung etwa gleich; allerdings liegen die Calcium- zu Magnesiumionen im Verhältnis von etwa 2,68:1 im Festkörper vor. Das Mg-ACC enthält auch Kalium, welches die anderen Kationen teilweise substituiert. Die drei polymorphen CaCO_3 -Minerale und das Mg-ACC wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie charakterisiert. Die drei wasserfreien polymorphen Phasen zeigen nach intensiver Trocknung ein nahezu identisches Thermogramm. Die Massenverluste der einzelnen Phase sind in Tabelle 3.6-3 zusammengefasst.

Tab. 3.6-3: Thermogravimetrische Massenverluste der drei wasserfreien polymorphe Calciumcarbonatphasen.

CaCO_3 -Phase	Calcit	Aragonit	Vaterit
Wassergehalt / Gew.-%	0.0	0.0	0.8
Kohlenstoffdioxid-Verlust / Gew.-%	43.8	42.0	38.9

Der Kohlendioxid-Verlust stammt aus der Decarboxylierung des Carbonats. Der Vaterit enthielt noch geringe Mengen von Wasser, wohingegen Calcit und Aragonit kein Wasser enthielten. Die kleine Korngröße des Vaterits bewirkt eine leicht erhöhte Bindung von Wasser. In Abbildung 3.6-9 ist exemplarisch das Thermogramm von Calcit dargestellt.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

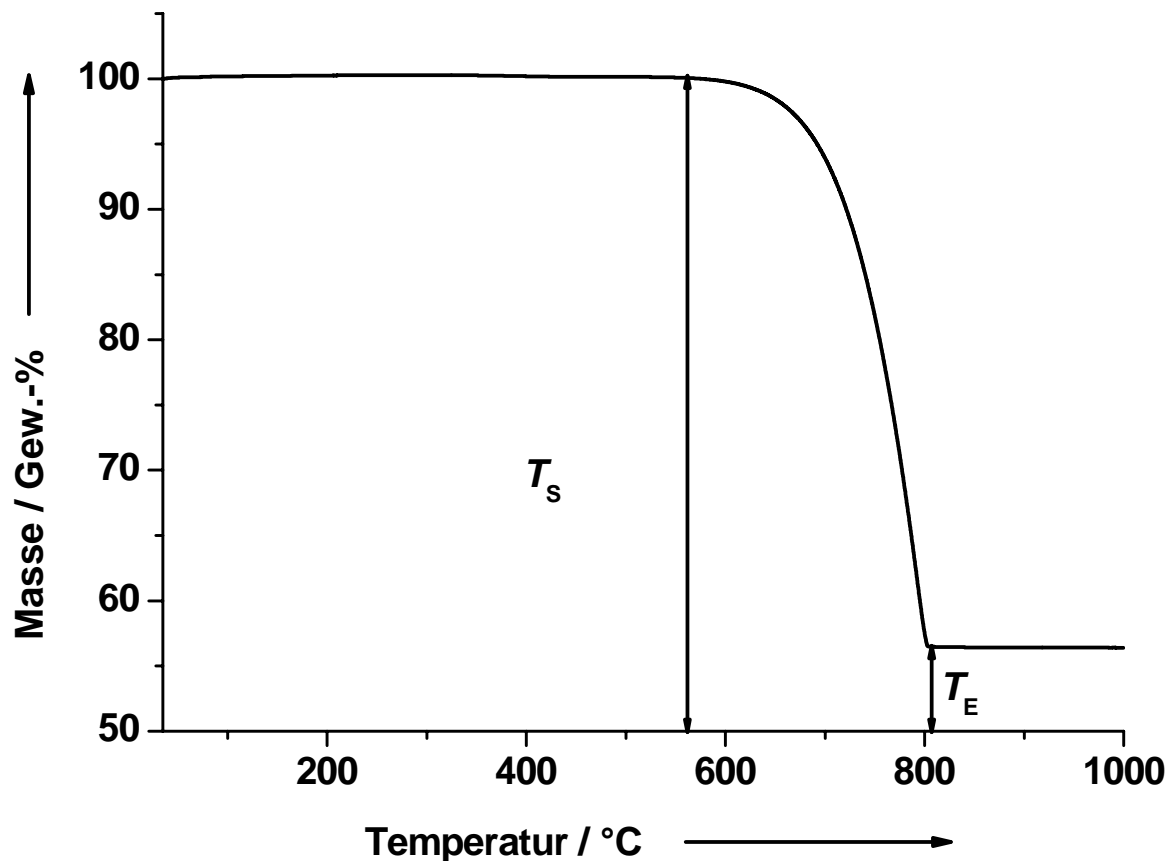


Abb. 3.6-9: Thermogramm des Calcits mit der Starttemperatur T_s und der Endtemperatur T_E der Decarboxylierung.

Diese Start- und der Endtemperaturen der Decarboxylierung variieren bei den drei wasserfreien Calciumcarbonat-Mineralen, welche in Tabelle 3.6-4 dargestellt sind.

Tab. 3.6-4: Start- und Endtemperaturen des Decarboxylierungsprozesses bei den drei wasserfreien polymorphen Calciumcarbonat-Mineralen (Heizrate 1 K min^{-1}).

CaCO ₃ -Phasen	Calcit	Aragonit	Vaterit
$T_s / ^\circ\text{C}$	561	554	560
$T_E / ^\circ\text{C}$	806	776	789

Nach den thermogravimetrischen Analysen wurden die Rückstände der einzelnen wasserfreien CaCO₃-Polymorphe noch einmal röntgenographisch

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

untersucht. Die Diffraktogramme zeigten erwartungsgemäß ausschließlich die Reflexe von Calciumoxid.

Das Thermogramm des Mg-ACC weicht von den Thermogrammen der wasserfreien Phasen ab. Hier sind mehrere Stufen zu beobachten, die daraus resultieren, dass der Decarboxylierungsprozess im mehreren Stufen abläuft. Dies weist darauf hin, dass die Carbonationen durch die verschiedenen Kationen unterschiedlich stark gebunden sind. Die Massenverluste sind in Tabelle 3.6-5 dargestellt.

Tab. 3.6-5: Thermogravimetrisch bestimmte Massenverluste des Mg-ACC.

Phase	Mg-ACC
Wassergehalt / Gew.-%	14,1
Kohlenstoffdioxid-Verlust / Gew.-%	42,0

Die Tabelle 3.6.6-3 zeigt, dass das Mg-ACC relativ viel Wasser enthält. Dies ist nicht ungewöhnlich, da reines ACC bis zu einem Molekül Wasser enthalten kann.^[99, 100, 122, 126] Aus den thermogravimetrischen Massenverlusten kann man die Stoffmengen des Wassers und des $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ berechnen. Die Stoffmenge des Wassers beträgt 0,78 mol und die des Carbonats 0,98 mol. So enthält das Mg-ACC nach den thermogravimetrischen Daten im Durchschnitt 0,8 Moleküle Wasser. Das dazugehörige Thermogramm ist in Abbildung 3.6-10 dargestellt.

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

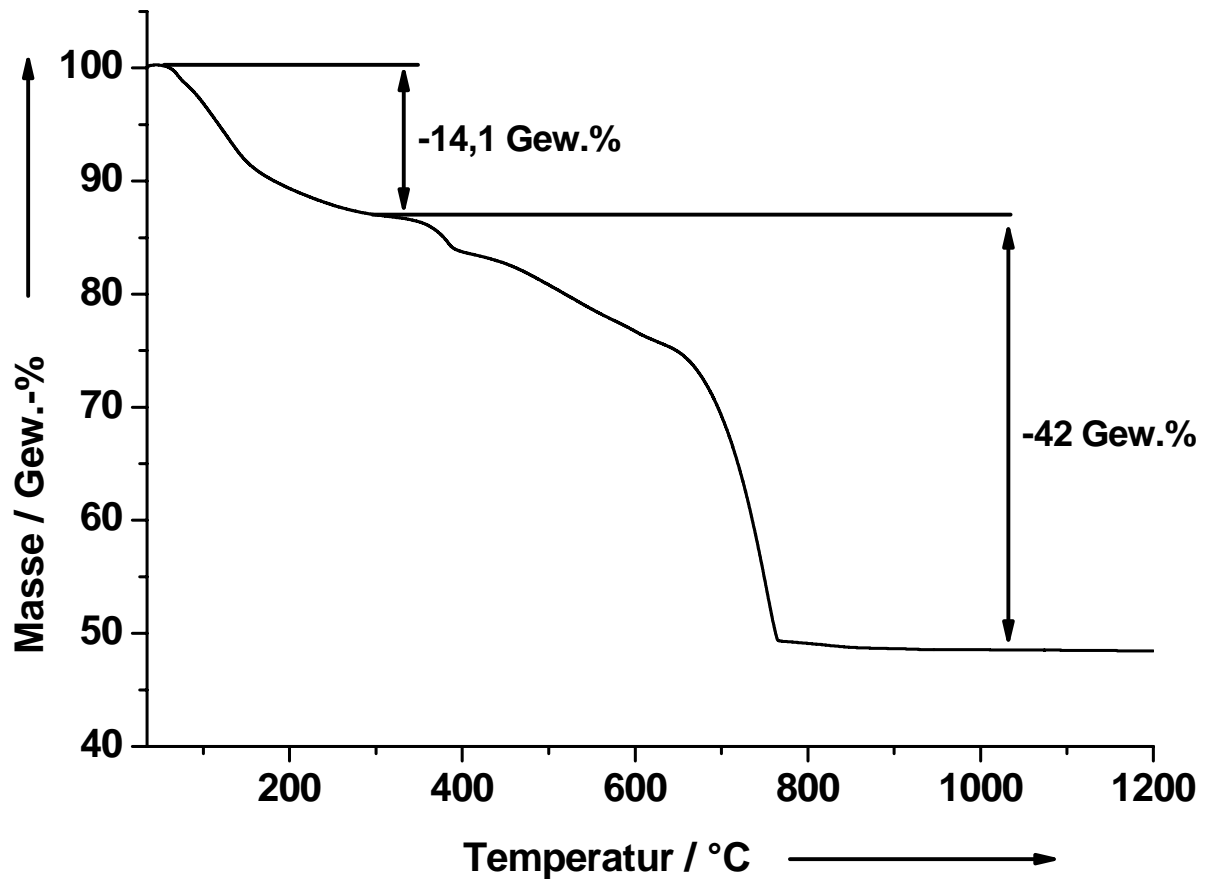


Abb. 3.6-10: Thermogramm des Mg-ACC.

Mit Hilfe der FTIR-Kopplung konnten die einzelnen Zersetzungsstufen identifiziert werden. Die Untersuchung der Rückstände mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten erwartungsgemäß Reflexe von Calciumoxid und Magnesiumoxid.

3.7 Zusammenfassung

Die phasenreine Herstellung der drei wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen ist möglich, wenn die Synthesebedingungen streng kontrolliert werden. Diese drei Phasen sind röntgenographisch und infrarotspektroskopisch phasenrein. Die Elementaranalyse zeigt allerdings, dass alle Phasen Spuren von Natrium enthalten, Vaterit sogar bis zu 4 Gew.-%. Dieses Natrium scheint das Calcium zu substituieren und in der Struktur als Natriumcarbonat vorzuliegen. Die Thermogramme der drei wasserfreien polymorphen Phasen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Das Natriumcarbonat decarboxyliert oberhalb 1000 °C, so dass das CO₂ nur aus der Decarboxylierung des Calciumcarbonats stammt. Mit den Daten der Thermogravimetrie und der Elementaranalyse kann man die Summenformeln für die einzelnen Phasen berechnen (Tabelle 3.7-1).

Tab. 3.7-1: Empirische Summenformeln von Calcit, Aragonit und Vaterit.

	Calcit	Aragonit	Vaterit
Empirische Formel berechnet aus den Daten der TGA und der Elementaranalyse	$\text{Ca}(\text{CO}_3)_{0,991} \cdot 0,001 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Ca}(\text{CO}_3)_{0,956} \cdot 0,016 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Ca}(\text{CO}_3)_{1,000} \cdot 0,102 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0,050 \text{ H}_2\text{O}$

Da die Synthese der wasserfreien Calciumcarbonatpolymorphe aus einer Calciumchlorid- und einer Natriumcarbonat-Lösung ein gängiges Syntheseverfahren ist^[51-54, 56, 57, 187-191], könnte der Natriumgehalt bisher in der Literatur nicht entdeckt worden sein. Normalerweise werden die untersuchten Proben in den Artikeln nur mit Infrarotspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie und manchmal auch noch mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Der Vorteil des modularen Kristallisationsreaktors ist die relativ einfache Synthese bei gleichbleibender Qualität. Außerdem sind theoretisch auch Synthesen in Kilogramm-Maßstab denkbar, da der Syntheseprozess

3. Synthese der wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen und Mg-ACC

kontinuierlich ist. Das Mg-ACC kann auch in dem modularen Kristallisationsreaktor synthetisiert werden. Die Inhibierung der Kristallisation von Calcit durch Magnesium wurde in Literatur schon beschrieben.^[11] Die Synthese von Mg-ACC zeigt, dass man in dieser modularen Kristallisationsanlage den Einfluss von Additiven bzw. Fremdkationen auf die Kristallisation der wasserfreien Calciumcarbonatpolymorphe untersuchen kann. Die Daten der Elementaranalyse zeigen, dass Mg-ACC Kalium enthält, welches als röntgenamorphes Kaliumcarbonat im Mg-ACC vorliegt. Das Thermogramm zeigt im Gegensatz zu den drei polymorphen Phasen mehrere Zersetzungstufen. Auch das Kaliumcarbonat decarboxyliert oberhalb 1000 °C, so dass das CO₂ nur aus der Decarboxylierung des Calcium/Magnesiumcarbonats stammt. Das Wasser im Mg-ACC kann ohne Kristallisation zu einer Mineralphase wie Mg- Calcit nicht entfernt werden. Aus den Daten der Thermogravimetrie und der Elementaranalyse lässt sich die empirische Summenformel von Mg-ACC berechnen (Tabelle 3.7-2).

Tabelle 3.7-2: Empirische Summenformel von Mg-ACC.

	Mg-ACC
Empirische Formel berechnet aus den Daten der TGA und der Elementaranalyse	$\text{Ca}_{0,760}\text{Mg}_{0,284}\text{CO}_3 \cdot 0,017 \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0,820 \text{H}_2\text{O}$

4. Fällungsexperimente

4.1 Einleitung

Ausgehend von den phasenreinen wasserfreien polymorphen CaCO_3 -Phasen sollte untersucht werden, wie sich verschiedene Variablen auf die Kristallisation von Calciumcarbonat auswirken. Hierfür wurden die Synthesebedingungen der phasenreinen wasserfreien polymorphen Calciumcarbonatphasen, wie z. B. Konzentrationen der Eduktlösung, Pumpgeschwindigkeit, usw., aus den Kapiteln 3.3 und 3.4 gewählt. Hier wurde der Einfluss der nachträglichen Änderung der Temperatur und des pH-Werts bei verschiedenen Kristallisationszeiten im Rührreaktor untersucht. Für alle Experimente wurde die Konfiguration der Anlage zur Synthese von Vaterit, Aragonit und Mg-ACC benutzt. Außerdem wurde auch der Einfluss des Verdünnungseffektes bei der Kristallisation untersucht. Hier wurde die Konfiguration der Anlage zur Synthese von Vaterit, Aragonit und Mg-ACC so verändert, dass der temperierbare Zweihalsaufsatz durch einen temperierbaren Dreihalsaufsatz ersetzt und der Rührreaktor entfernt wurde. Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

4.2 Einfluss der nachträglichen Änderung der Temperatur auf die Kristallisation von Calciumcarbonat

4.2.1 Einleitung

Die Fragestellung für diese Experimente war, welchen Einfluss die Temperatur auf die Kristallisation von Calciumcarbonat hat. Allerdings sollte hier speziell untersucht werden, welchen Effekt die nachträgliche Temperaturänderung auf die Kristallisation der phasenreinen wasserfreien polymorphen Minerale hat. So wurden mit Hilfe von zwei Thermostaten zwei verschiedene Temperaturen in der Anlage eingestellt. Die beiden Temperaturregionen sind in Sektion **a** und Sektion **b** aufgeteilt (Abbildung 4.2-1).

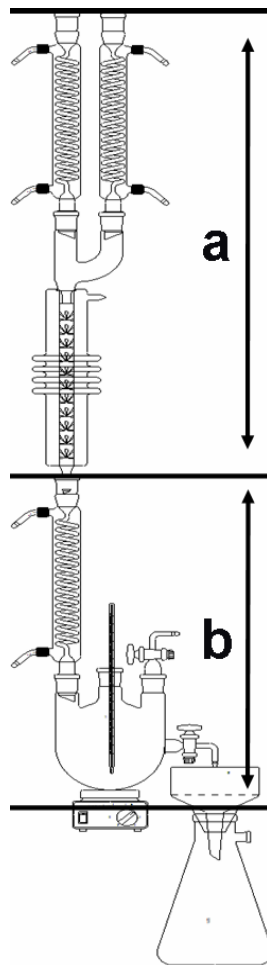


Abb. 4.2-1: Anlage zur Synthese von Vaterit, Aragonit und Mg-ACC mit den Temperatursektionen **a** und **b**.

In Sektor **a** sollen die Kristallisationstemperaturen der Minerale eingestellt werden, also 1 °C für Vaterit, 40 °C für Calcit und 80 °C für Aragonit. Hier sollen die Kristallisationskeime der einzelnen Phasen gebildet werden. Im Sektor **b** wird die Temperatur variiert. Im Rührreaktor können zusätzlich verschiedene Verweilzeiten eingestellt werden, so dass auch die Variable Zeit berücksichtigt wird.

4.2.2 Temperaturvariationen bei geöffnetem Rührreaktor

Das schematische Diagramm 4.2.2-1 soll verdeutlichen, wie lange die Calciumcarbonatdispersion in den einzelnen Baueinheiten verweilt. Dieses Schema gilt bei geöffnetem Rührreaktor.

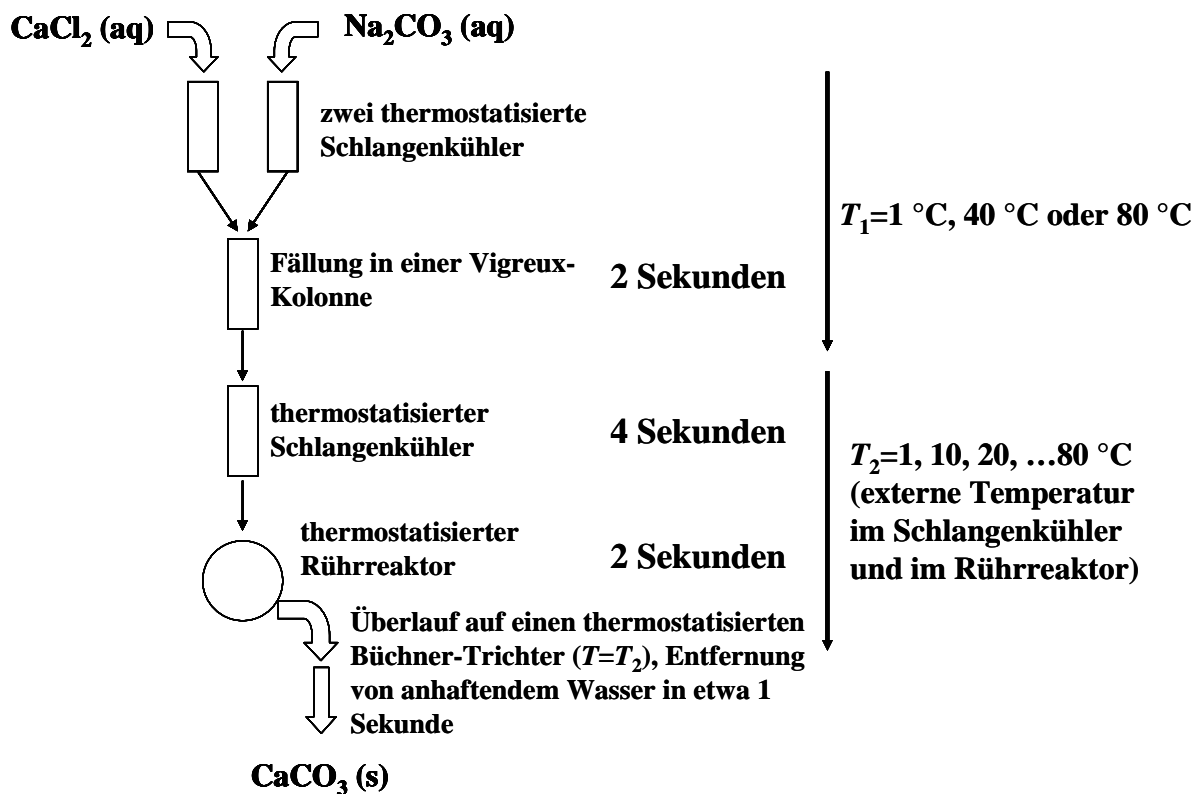


Abb. 4.2.2-1: Schematische Darstellung der Verweilzeiten der Calciumcarbonat-Dispersion bei geöffnetem Rührreaktor.

Fällungen bei 1 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Probenbezeichnung ist wie folgt definiert: Temperatur im Sektor **a** – Temperatur im Sektor **b**, also **1-80** bedeutet Fällung bei 1 °C im Sektor a mit Änderung der Temperatur auf 80 °C im Sektor b. Die Diffraktogramme der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.2.2-2 dargestellt.

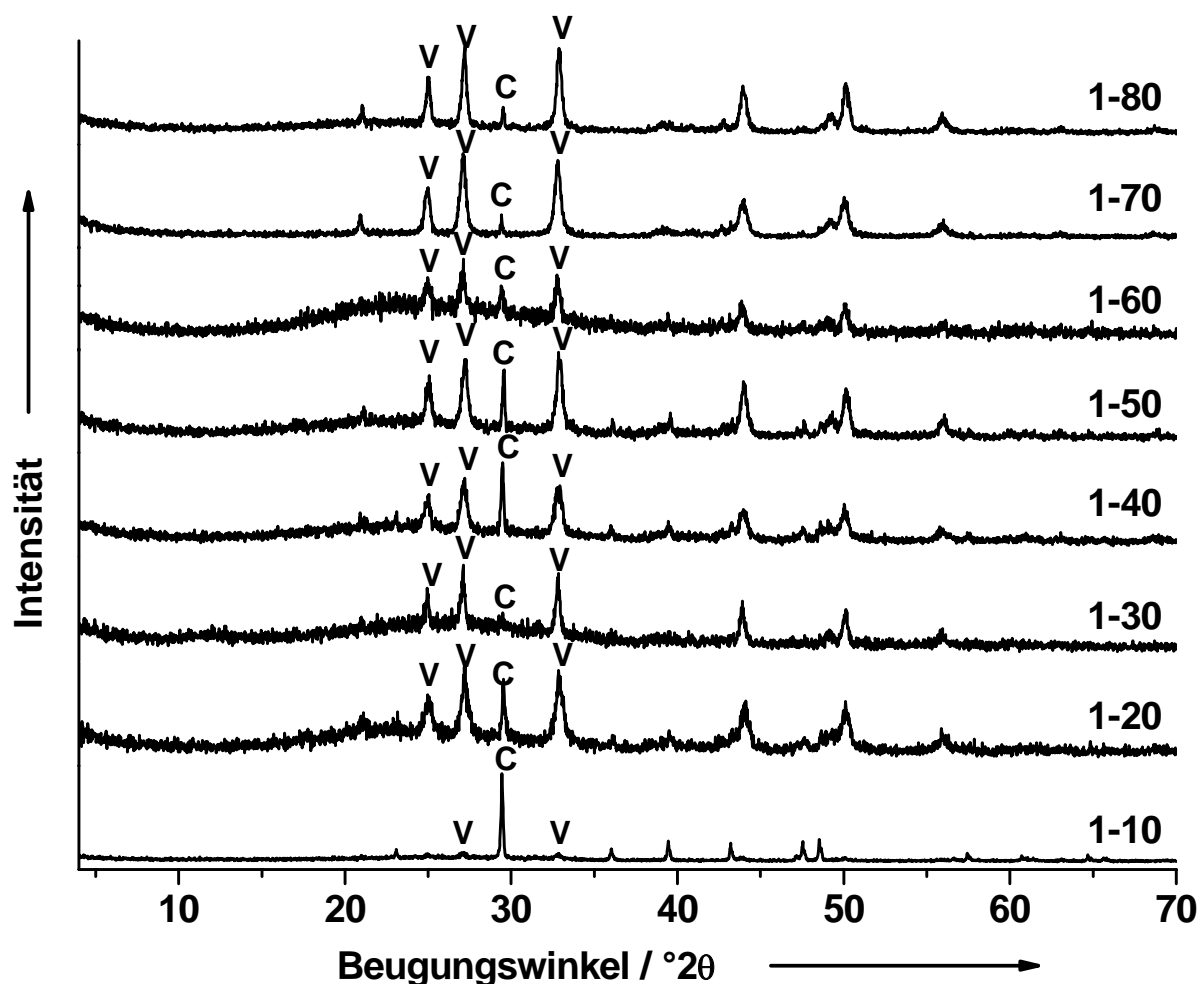


Abb. 4.2.2-2: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 1 °C und geöffnetem Rührreaktor mit den Phasen Vaterit (V) und Calcit (C).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 1-10 zeigt weitgehend Calcit mit Vaterit als Nebenbestandteil. Mit zunehmender Temperatur steigt der Anteil von

Vaterit an. In Probe 1-20 liegen Vaterit und Calcit etwa in gleichen Phasenanteilen vor. Das Diffraktogramm zeigt zwischen 20 und 35 °2 θ einen erhöhten Untergrund, was auf ACC hinweist. Andere Einflüsse wie Vaseline, welches als Fixiermedium auf dem Glasträger dient, können ausgeschlossen werden, da Vaseline einen Reflex bei 13,5 °2 θ zeigen würde. Die Probe 1-30 zeigt, dass der Calcitgehalt wieder stark abnimmt und Vaterit die Hauptphase ist. Hier ist wieder der erhöhte Untergrund einer amorphen Phase zu beobachten. Bei der Probe 1-40 steigt der Anteil des Calcits stark an, so dass Vaterit und Calcit ungefähr zu gleichen Teilen vorliegt. Auch die Anwesenheit von ACC ist erkennbar. Diesen Trend zeigt auch die Probe 1-50. Das Diffraktogramm der Probe 1-60 zeigt, dass Vaterit die Hauptphase ist mit einem geringen Anteil von Calcit. Bei den Proben 1-70 und 1-80 zeigt einen ähnlichen Trend in den Phasenanteilen wie Probe 1-60. Bei der Probe 1-80 ist auch ACC anwesend, wohingegen die Probe 1-70 keine amorphe Phase zeigt. Die Probe 1-1 ist hier nicht hier aufgeführt. Diese Probe entspricht der Probe der Vaterit-Synthese aus dem Kapitel 3.3. Das Pulverdiffraktogramm dieser Probe zeigt phasenreinen Vaterit.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die Proben wurden vier Minuten mit einer Gold-Palladiumschicht besputtert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.2.2-3 bis 4.2.2-10 dargestellt. Bei der Probe 1-10 sieht man gestreckte Aggregate, die bei niedriger Vergrößerung eine hohe Rauigkeit aufweisen. Bei näherer Vergrößerung sieht man, dass es sich um Überstrukturen (englisch: *Superstructure*) handelt. Diese Überstrukturen setzen sich aus mehreren kleinen Partikeln zusammen und bilden Mesokristalle. Mesokristalle sind Kristalle im kolloidalen Maßstab, die aus Baueinheiten im Nanometer-Maßstab bestehen.^[192] Ein REM-Bild einer dieser Überstrukturen bei höherer Vergrößerung ist in Abbildung 4.2.2-11 dargestellt.

4. Fällungsexperimente

Die Probe 1-20 zeigt weitgehend kugelförmige Partikel des Vaterits. Vereinzelt sieht man Aggregate, die makroskopisch noch die Form dieser kugelförmigen Partikel aufweisen, allerdings näher betrachtet aus Calcit-Rhomboedern bestehen. Dies ist eine Umwandlungsmorphologie, indem sich ein 1 μm großer kugelförmiger Kristall in mehrere etwa 100 bis 200 nm große Calcit-Rhomboeder umwandelt. Das REM-Bild der Probe 1-30 zeigt Agglomerate von Vaterit-Kristallite. Vereinzelt sind einige Calcitrhomboeder vorhanden. Die Probe 1-40 weist ähnliche Strukturen auf wie Probe 1-20. Auch hier sind die Umwandlungsstrukturen von Vaterit zu Calcit neben den kugelförmigen Vaterit-Kristalliten zu sehen. Das REM-Bild von 1-50 zeigt weitgehend kugelförmige Partikel. Bei höheren Temperaturen sieht man vermehrt Calcitrhomboeder. Die Probe 1-60 zeigt kugelförmige Vaterit-Kristallite, wohingegen sich die Morphologie der kugelförmigen Partikel bei den Proben 1-70 und 1-80 ändert. Bei niedrigen und mittleren Temperaturen hat man kugelig-geschlossene Aggregate, wohingegen sich die Aggregate bei höheren Temperaturen blättrig-schichtartig ausbilden.

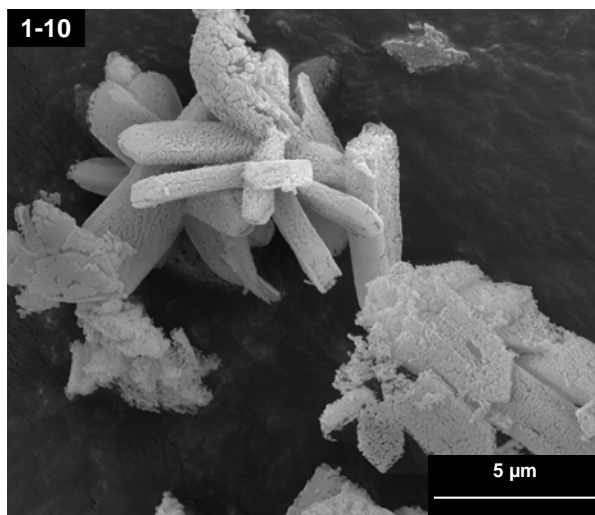


Abb. 4.2.2-3: REM-Bild von 1-10.

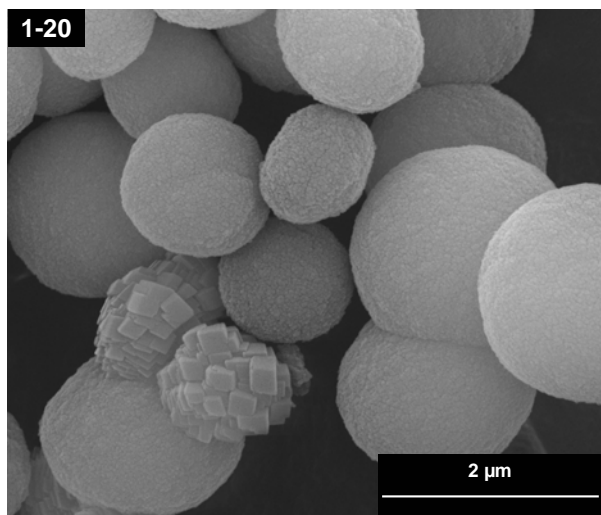


Abb. 4.2.2-4: REM-Bild von 1-20.

4. Fällungsexperimente

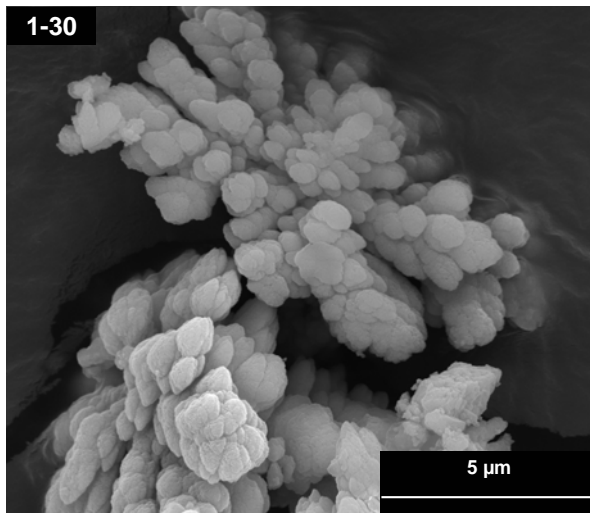


Abb. 4.2.2-5: REM-Bild von 1-30.

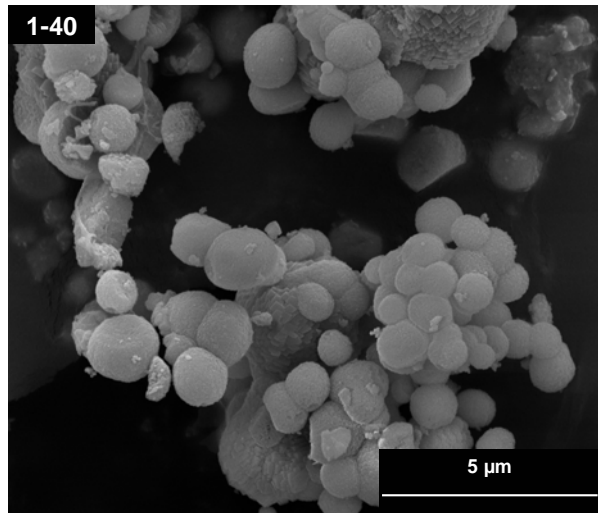


Abb. 4.2.2-6: REM-Bild von 1-40.

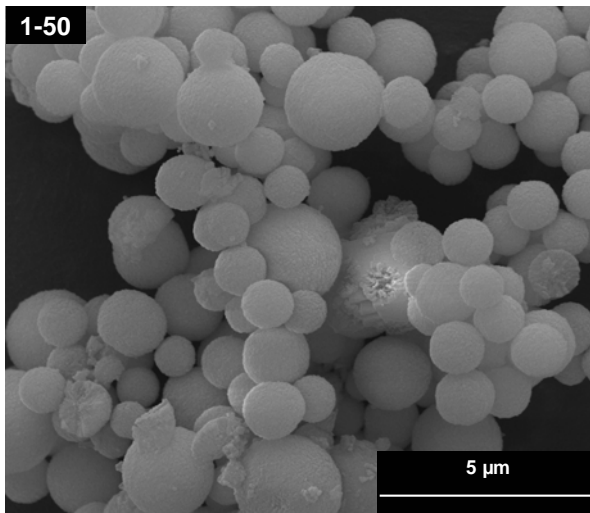


Abb. 4.2.2-7: REM-Bild von 1-50.

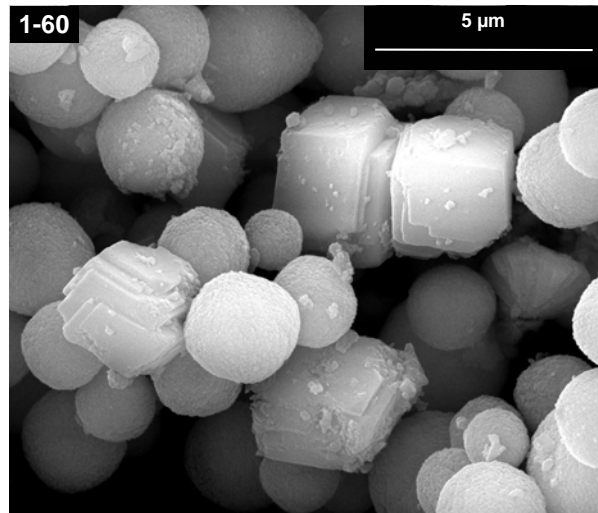


Abb. 4.2.2-8: REM-Bild von 1-60.

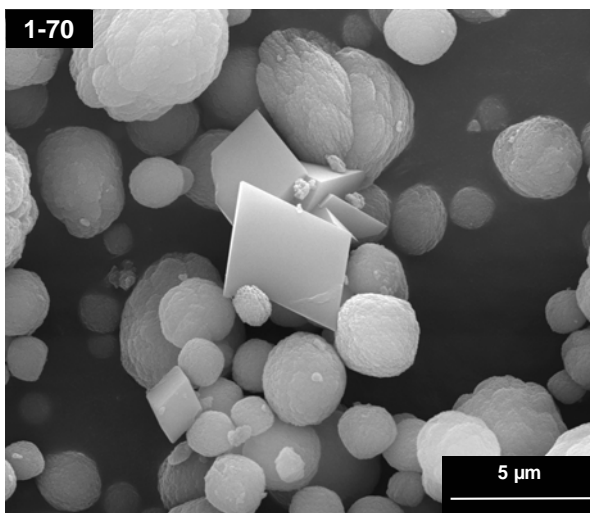


Abb. 4.2.2-9: REM-Bild von 1-70.

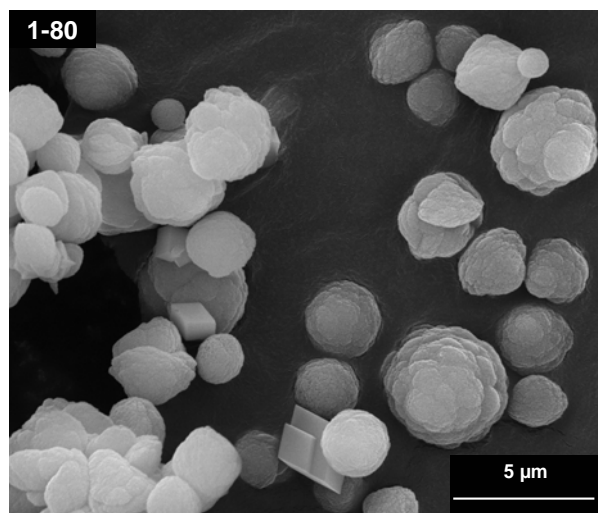


Abb. 4.2.2-10: REM-Bild von 1-80.

4. Fällungsexperimente

In der Abbildung 4.2.2-9 ist ein Mesokristall gezeigt. Viele kleine Partikel vereinigen sich zu einem größeren Partikel. Dieser Vorgang geschieht definiert, erstens zu sehen an der makroskopischen Morphologie und zweitens an den geordneten Strukturen innerhalb des Kristalls.

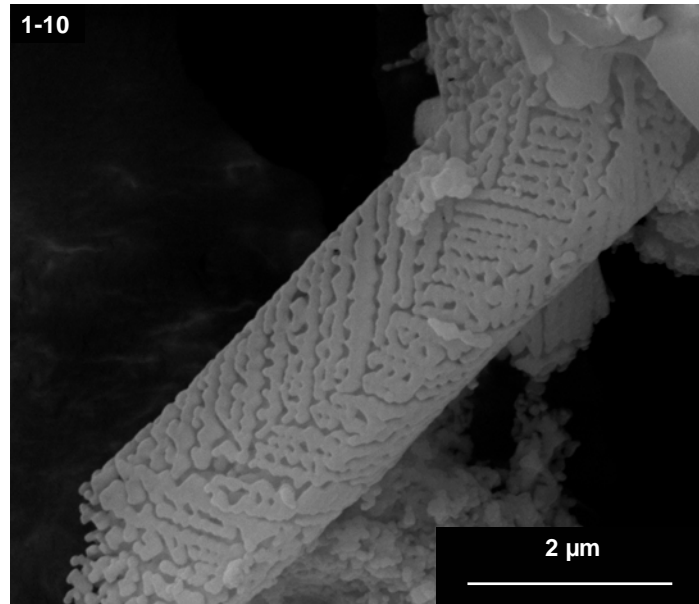


Abb. 4.2.2-11: Vergrößerung eines Mesokristalls der Probe 1-10.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.2-1).

Tab. 4.2.2-1: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 1 °C.

Temperatur / °C	pH
1-10	7,9
1-20	7,6
1-30	7,4
1-40	7,2
1-50	7,1
1-60	6,9
1-70	6,7
1-80	6,8

Die pH-Werte zeigen zunächst den Trend, dass mit steigender Temperatur der pH-Wert sinkt. Bei 60 bis 80 °C bleibt der pH-Wert ungefähr konstant.

Ausbeute der 1 °C-Fällung

Bei allen Proben wurde die Ausbeute (Tab. 4.2.2-2) bestimmt.

Tab. 4.2.2-2: Ausbeute der 1°C-Fällung mit geöffnetem Rührreaktor.

Temperatur / °C	Masse / g min ⁻¹
1-10	0,160
1-20	0,183
1-30	0,211
1-40	0,265
1-50	0,289
1-60	0,321
1-70	0,335
1-80	0,355

Es ist auffällig, dass die Ausbeute mit steigender Temperatur steigt. Dies ist ungewöhnlich, da die Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Dies ist vermutlich ein Effekt der Morphologie der Vateritkristallite. Bei feinporigen Blaubandfiltern setzen die Vaterit-Kristallite die Filterporen zu, so dass das Filtrat von der Saugflasche nicht abgesaugt werden kann. Bei den gröberen Weißbandfiltern passiert ein Teil dieser Kristallite die Poren des Weissbandfilters. Gelangt Salzsäure in das Filtrat, so ist ein deutliches Aufschäumen der Lösung zu beobachten. Die theoretische Ausbeute beträgt 0,615 g min⁻¹.

Fällungen bei 40 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.2-12).

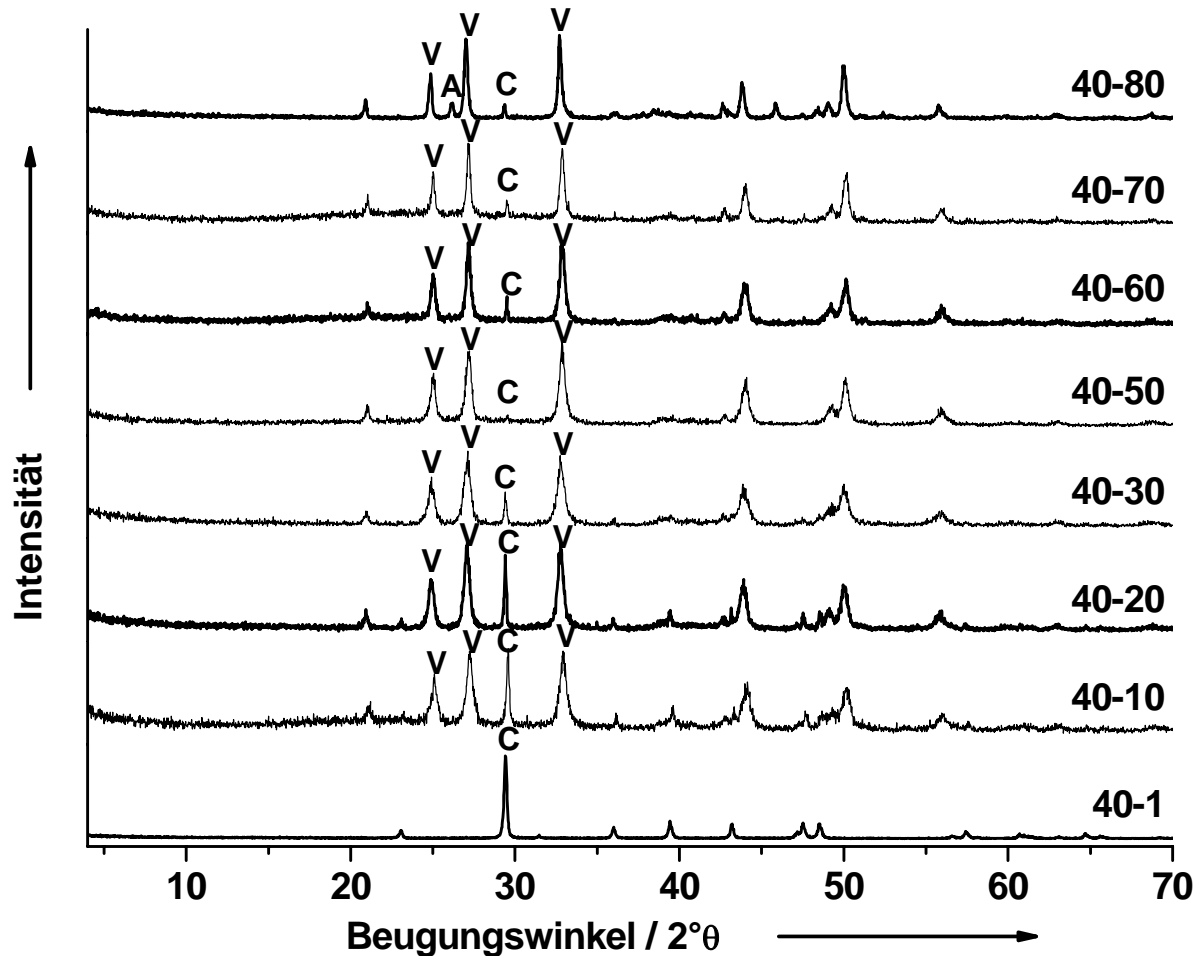


Abb. 4.2.2-12: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 40 °C und geöffnetem Reaktor mit den Phasen Vaterit (V), Aragonit (A) und Calcit (C).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 40-1 zeigt phasenreinen Calcit. Bei der Probe 40-10 liegen Vaterit und Calcit zu etwa gleichen Teilen vor. Die Diffraktogramme 40-10 bis 40-50 zeigen einen Trend, dass mit steigender Temperatur der Phasengehalt von Calcit sinkt. Die Probe 40-70 zeigt einen

wieder ansteigenden Gehalt von Calcit. Auch bei der Probe 40-80 hat der Calcit-Gehalt weiter zugenommen und es hat sich zusätzlich noch Aragonit gebildet.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.2.2-13 bis 4.2.2-20 dargestellt. Das REM-Bild der Probe 40-1 zeigt plättchenförmige Aggregate, die den sphärischen Partikeln des Vaterits ähneln, neben Rhomboedern des Calcits. Die Probe 40-10 zeigt ähnlich wie die Probe 1-20 Umwandlungsmorphologien, die eine Transformation von Vaterit in Calcit zeigen. Diese Morphologie ist in Abbildung 4.2.2-14 mit roten Kreisen markiert. Hier sind viele sphärische Partikel des Vaterits vorhanden. Bei der Probe 40-20 werden sind die Partikel linsenförmig. Vereinzelt sind Rhomboeder des Calcits zu sehen. Das REM-Bild der Probe 40-30 zeigt, dass sich sowohl kleine kugelförmige Partikel und größere blättrige-schichtartige Aggregate ausgebildet haben. Weiterhin sind auch einige Calcit-Rhomboeder vorhanden. Die Probe 40-50 zeigt, dass immer mehr blättrig-schichtartige Aggregate gebildet werden und immer weniger kugelförmige. Diese Aggregate werden makroskopisch linsenförmig. Das REM-Bild der Probe 40-60 zeigt neben Calcitrhomboedern linsenförmige Vaterit-Kristallite. Es sind auch rosettenartige Strukturen des Vaterits zu erkennen. Bei den Proben 40-70 und 40-80 sind keine kugelförmigen Aggregate vorhanden. Bei diesen Proben tritt neben Calcit auch Aragonit auf.

4. Fällungsexperimente

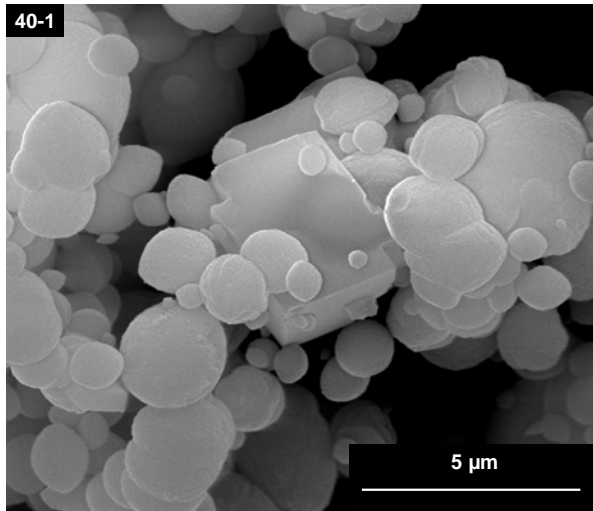


Abb. 4.2.2-13: REM-Bild von 40-1.

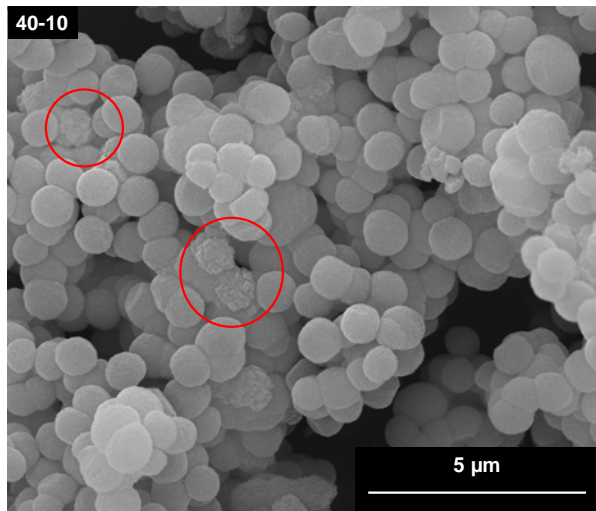


Abb. 4.2.2-14: REM-Bild von 40-10.

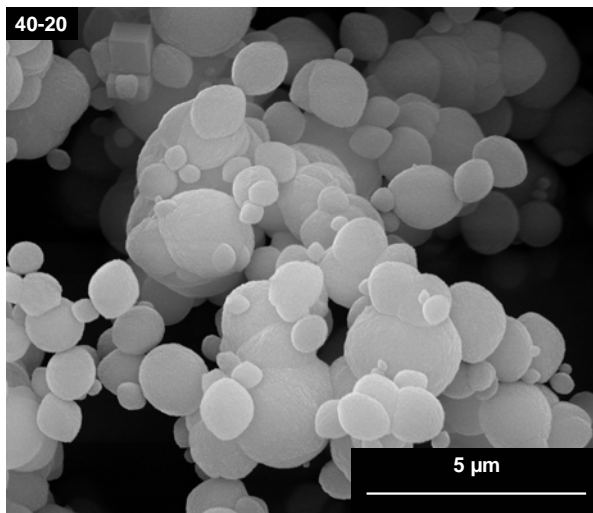


Abb. 4.2.2-15: REM-Bild von 40-20.

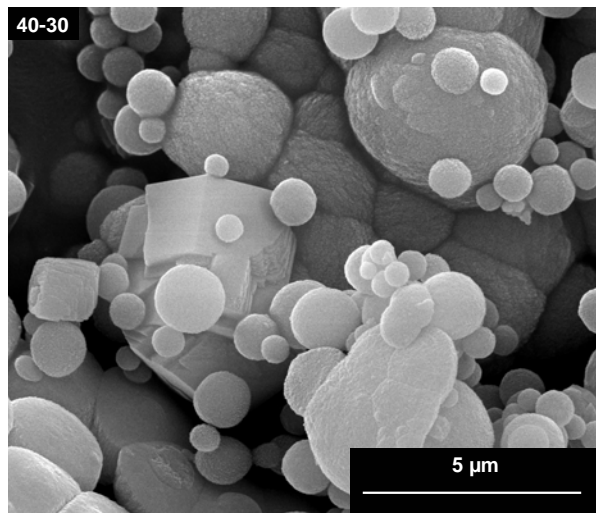


Abb. 4.2.2-16: REM-Bild von 40-30

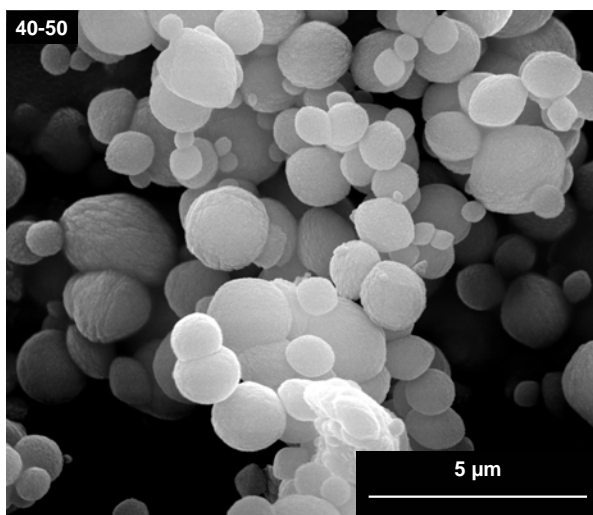


Abb. 4.2.2-17: REM-Bild von 40-50.

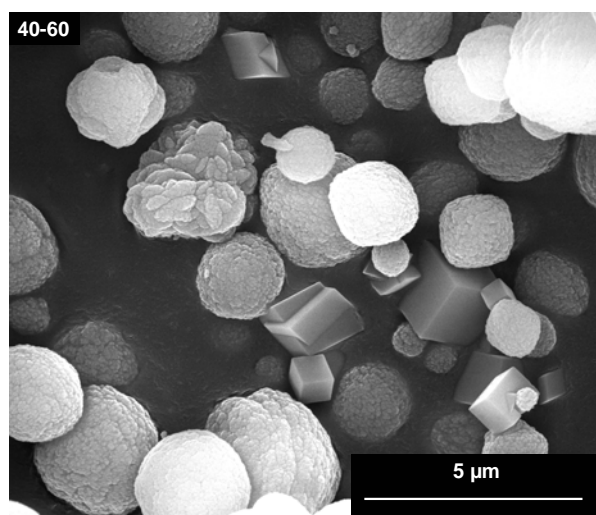


Abb. 4.2.2-18: REM-Bild von 40-60.

4. Fällungsexperimente

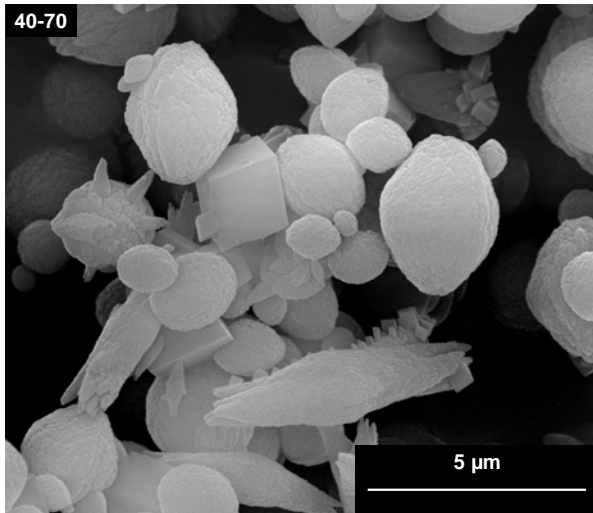


Abb. 4.2.2-19: REM-Bild von 40-70.

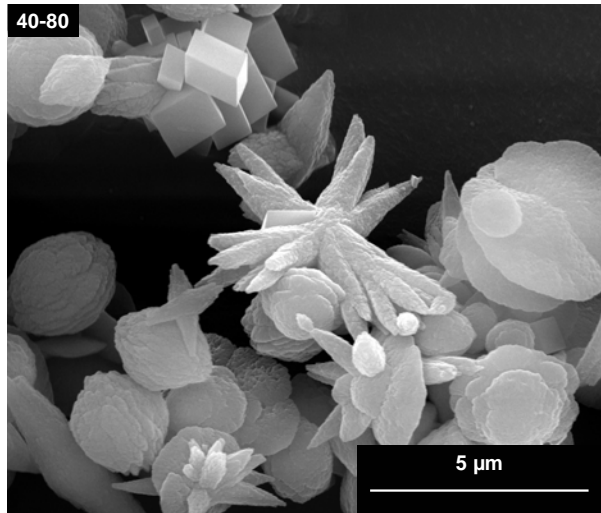


Abb. 4.2.2-20: REM-Bild von 40-80.

Bei der Untersuchung der Probe 40-20 fiel ein Bereich auf, der aus vielen kleinen Kristalliten bestand. Diese kleinen Kristallite sind, bei genauerer Betrachtung, auch in vielen anderen 40 °C-Proben vorhanden. Diese Kristallite sind in Abbildung 4.2.2-21 dargestellt.

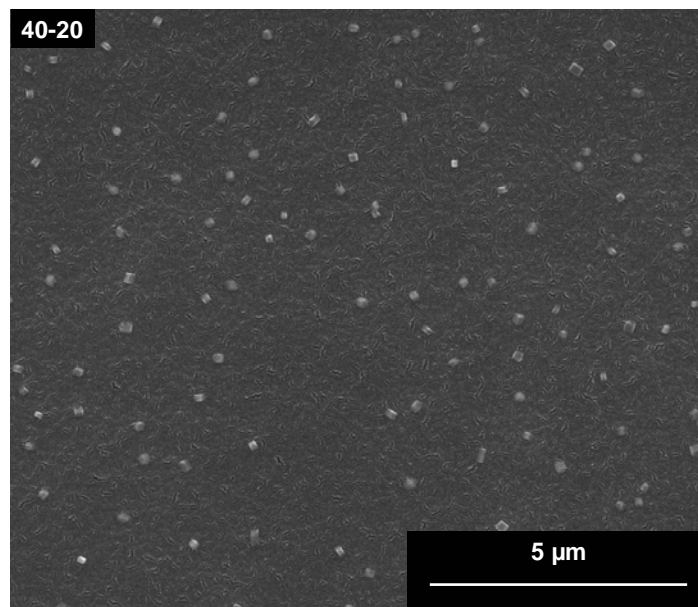


Abb. 4.2.2-21: Kleine Kristallite bei mittlerer Vergrößerung.

Diese kleinen Kristallite haben eine Größe von etwa 200 nm. Die Morphologie erscheint teilweise kubisch oder tetragonal. Diese Morphologien entsprechen keiner typischen Morphologie einer Calciumcarbonatphase, so dass die

4. Fällungsexperimente

Vermutung nah lag, dass es sich bei diesen Kristalliten um ein Trocknungsartefakt handeln könnte wie z. B. Halit (NaCl). Ein EDX-Spektrum zeigte allerdings, dass dies Calciumcarbonat-Kristallite sind. Dieses EDX-Spektrum ist in Abbildung 4.2.2-22 dargestellt.

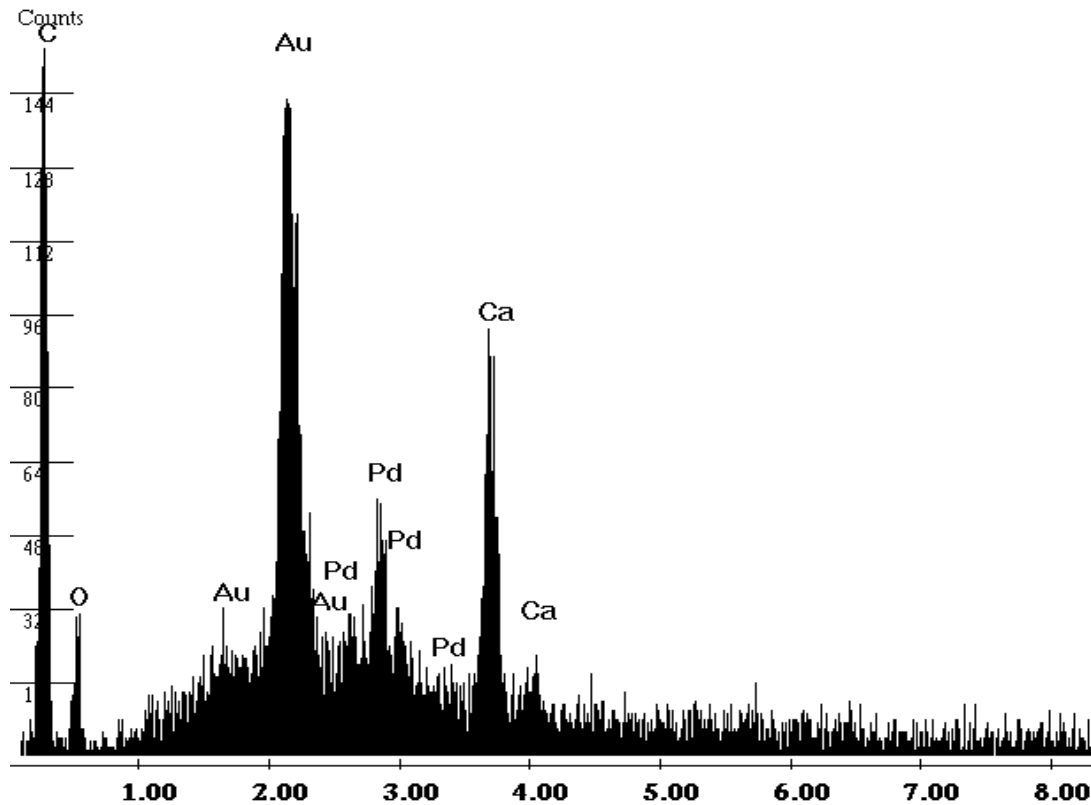


Abb. 4.2.2-22: EDX-Spektrum der kleinen kubischen bzw. tetragonalen Kristalle

Eine vergrößerte Ansicht dieser kleinen Kristallite wird in Abbildung 4.2.2-23 gezeigt.

4. Fällungsexperimente

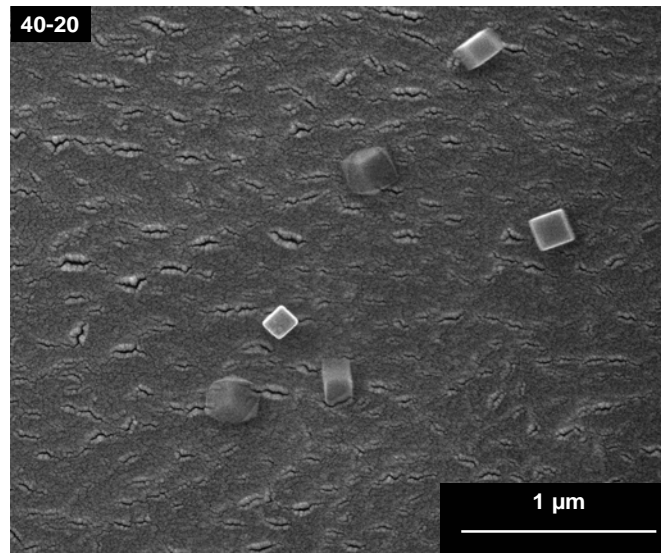


Abb. 4.2.2-23: Kleine CaCO_3 -Kristallite bei starker Vergrößerung.

Hier ist noch einmal deutlicher die Morphologien der kleinen Kristallite zu erkennen. Es sind sowohl kubische als auch tetragonale Kristallite zu sehen.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.2-3).

Tab. 4.2.2-3: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 40 °C

Temperatur / °C	pH
40-1	7,9
40-10	7,6
40-20	7,4
40-30	7,2
40-50	7,0
40-60	6,8
40-70	6,7
40-80	6,2

Die pH-Werte zeigen, dass mit steigender Auslauftemperatur der pH-Wert sinkt.

Ausbeute der 40 °C-Fällung

Bei allen Proben wurde die Ausbeute (Tab. 4.2.2-4) bestimmt:

Tab. 4.2.2-4: Ausbeute der 40°C-Fällung mit geöffnetem Rührreaktor.

Temperatur / °C	Masse / g min ⁻¹
40-1	0,419
40-10	0,411
40-20	0,402
40-30	0,387
40-50	0,380
40-60	0,366
40-70	0,356
40-80	0,341

Es ist auffällig, dass die Ausbeute mit sinkender Temperatur steigt. Dies ist zu erwarten, da die Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Die theoretische Ausbeute beträgt 0,615 g min⁻¹.

Fällungen bei 80 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.2-24).

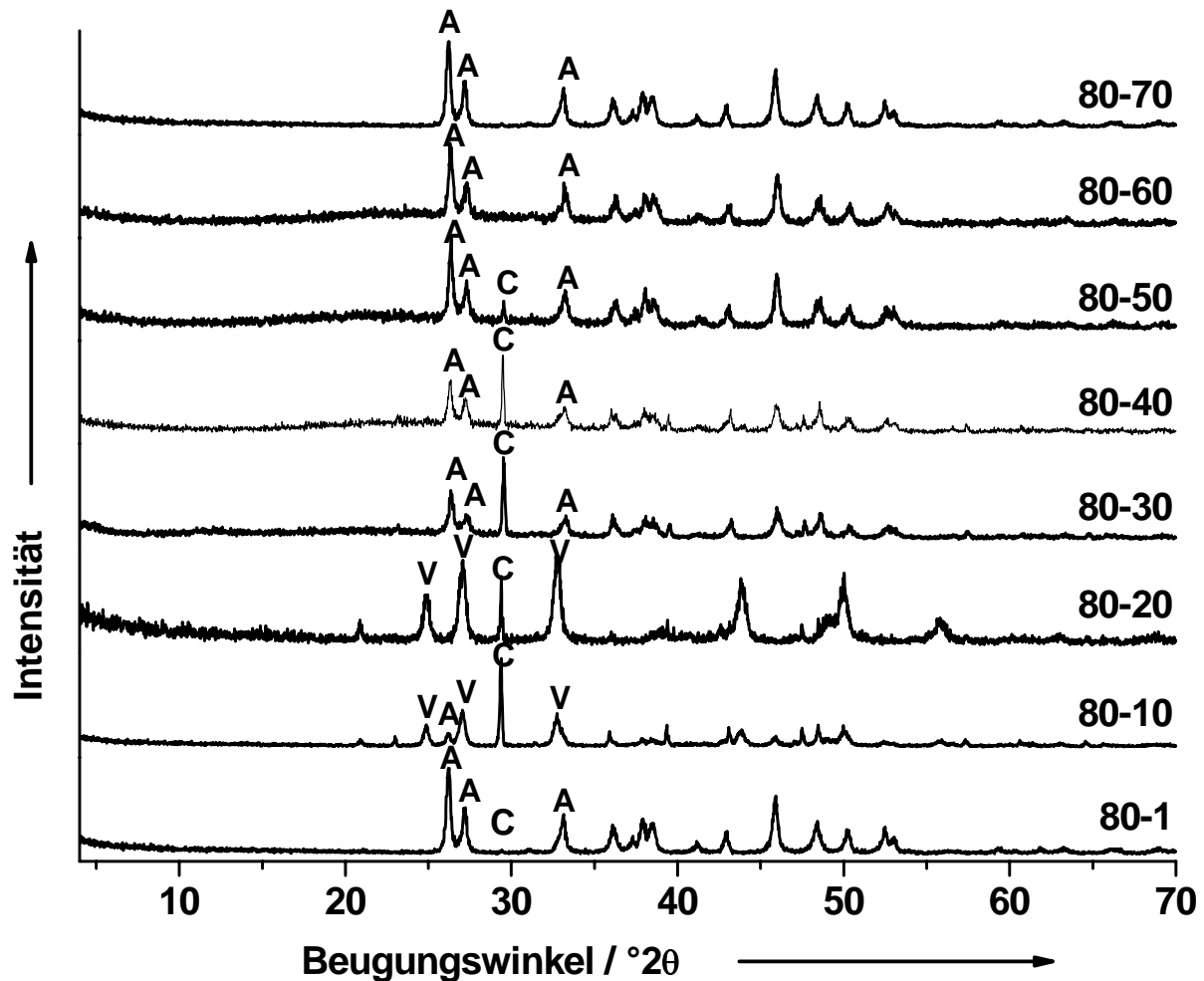


Abb. 4.2.2-24: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 80 °C und geöffnetem Rührreaktor mit den Phasen Vaterit (V), Aragonit (A) und Calcit (C).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 80-1 zeigt als Hauptphase Aragonit mit einem geringen Anteil von Calcit. Die Probe 80-10 zeigt als Hauptphase Calcit mit den Nebenphasen Vaterit und Aragonit. Dieser Temperaturwechsel ist ungünstig für die Bildung von Aragonit, stattdessen ist Vaterit vorhanden. Bei diesen Bedingungen wird der Vaterit stabilisiert und

dieser kristallisiert somit nicht in Aragonit um. Dieser Trend wird signifikanter bei Probe 80-20. Hier liegen Calcit und Vaterit in etwa gleichen Anteilen vor, Aragonit-Reflexe sind nicht vorhanden. Vaterit tritt in den weiteren Diffraktogrammen dieser Fällungsserie nicht mehr auf. Calcit ist bei den Proben 80-30 und 80-40 die Hauptphase mit Aragonit als Nebenphase. Das Diffraktogramm der Probe 80-50 zeigt als Hauptphase Aragonit mit Calcit als Nebenphase. Bei höheren Temperaturen liegt der Aragonit phasenrein vor.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.2.2-25 bis 4.2.2-32 dargestellt. Das REM-Bild der Probe 80-1 zeigt vereinzelt Calcit-Defektstrukturen, auf denen sich nadelförmige Morphologien des Aragonits befinden. Die Probe 80-10 zeigt neben den Calcit-Rhomboedern und den Aragonit-Nadeln auch die kugelförmige Morphologie des Vaterits. Bei der Probe 80-20 sind die Aggregate des Vaterits blättrig-schichtartig. Es sind auch Rhomboeder des Calcits zu sehen. Bei den REM-Bildern der Proben 80-30 und 80-40 ist auffällig, dass die Aragonitnadeln zusammengelagert sind und hantelförmige Morphologien bilden. Dieser Effekt ist bei Probe 80-30 stärker als bei 80-40. Dieses ist eine Umwandlungsmorphologie von Vaterit zu Aragonit. Die sphärischen Morphologien brechen in nadelförmige Partikel auf, die zusammengelagert sind. Bei der Probe 80-60 sind Agglomerate von Aragonitnadeln zu sehen. Vereinzelt sind auch Rhomboeder des Calcits zu erkennen. Im Weiteren ist der Trend zu erkennen, dass bei steigenden Temperaturen sich weniger nadelförmige Partikel zusammenlagern. Die Proben 80-60 und 80-70 zeigen nur noch die nadelförmige Morphologie des Aragonits. Bei der Probe 80-60 sind einige Überstrukturen zu sehen. Eine vergrößerte Ansicht einer Überstruktur der Probe 80-60 ist in der Abbildung 4.2.2-33 dargestellt.

4. Fällungsexperimente

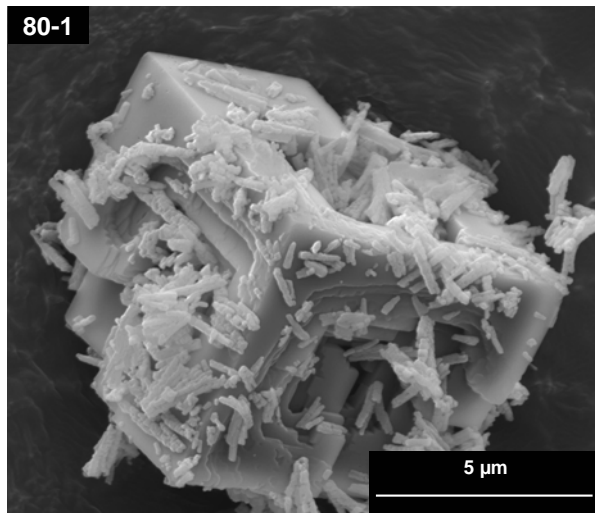


Abb. 4.2.2-25: REM-Bild von 80-1.

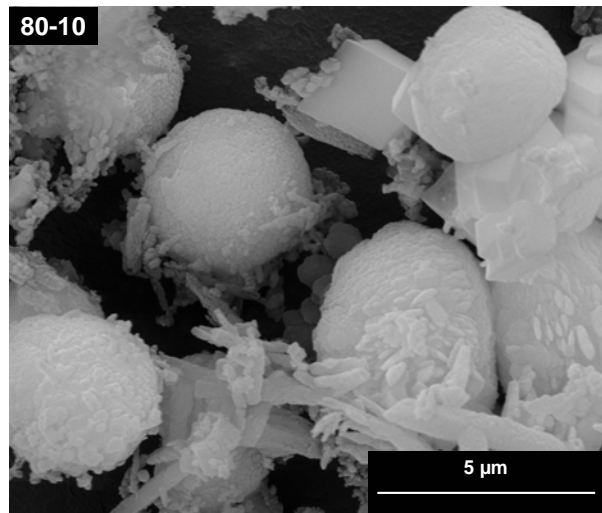


Abb. 4.2.2-26: REM-Bild von 80-10.

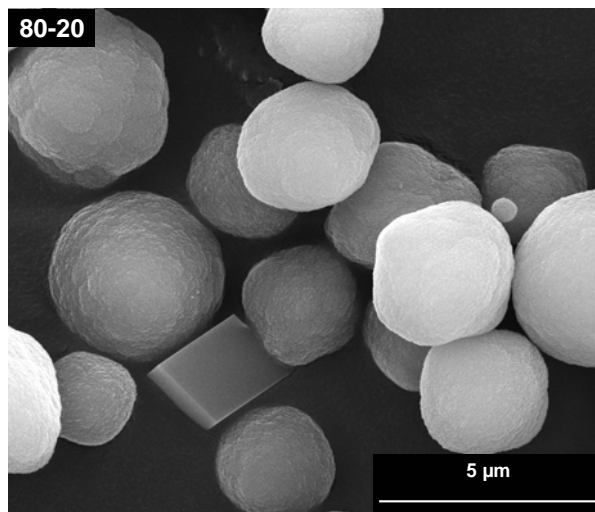


Abb. 4.2.2-27: REM-Bild von 80-20.

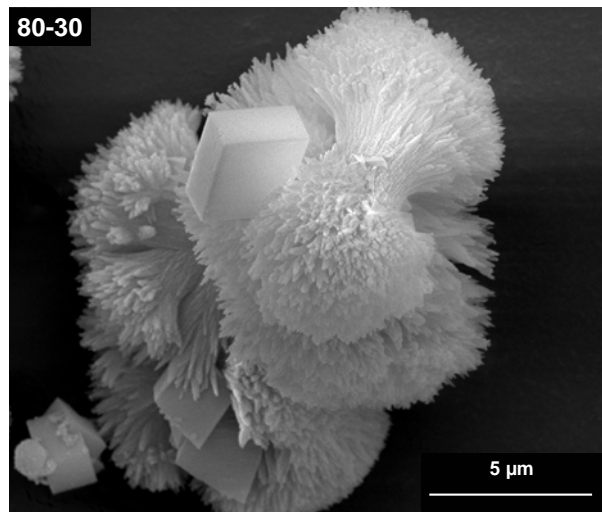


Abb. 4.2.2-28: REM-Bild von 80-30.

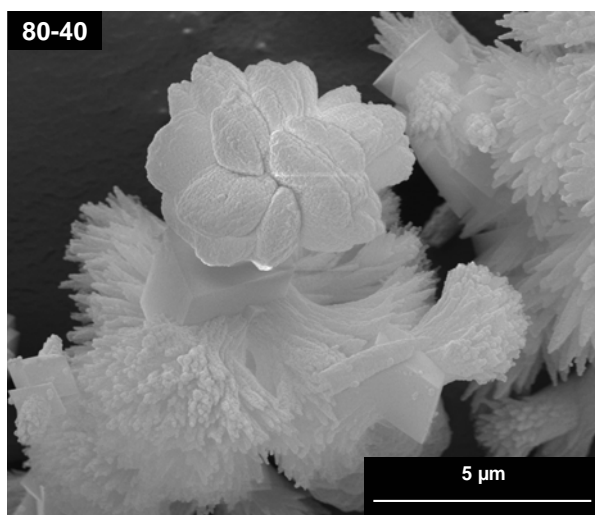


Abb. 4.2.2-29: REM-Bild von 80-40.

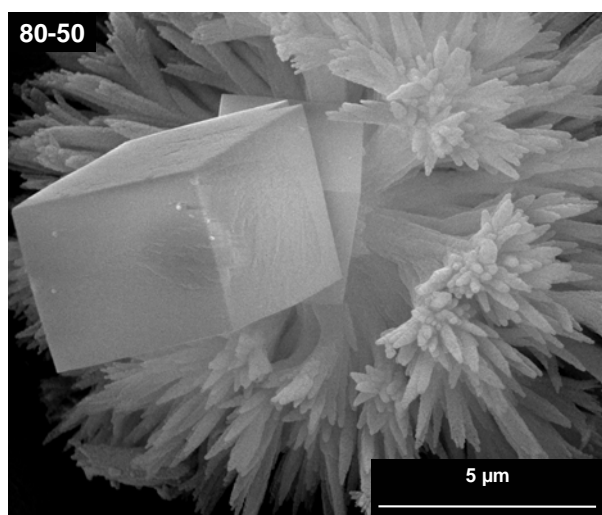


Abb. 4.2.2-30: REM-Bild von 80-50.

4. Fällungsexperimente

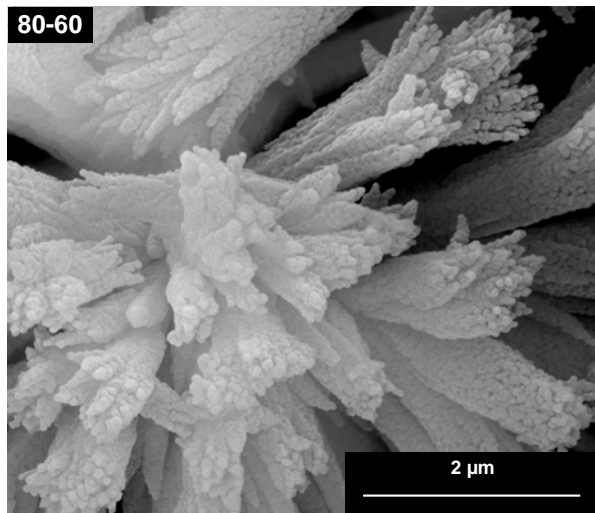


Abb. 4.2.2-31: REM-Bild von 80-60.

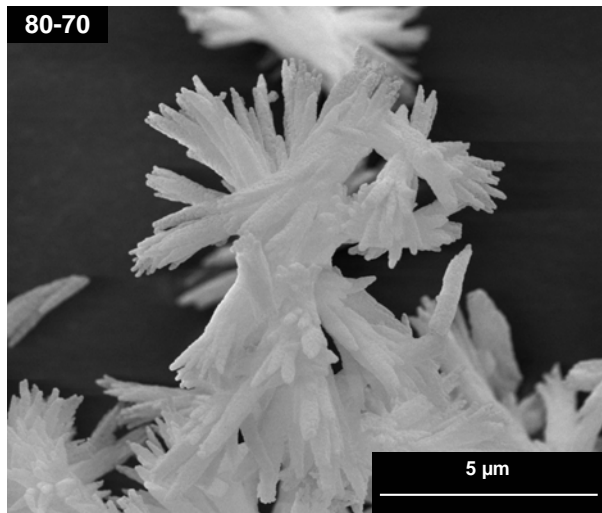


Abb. 4.2.2-32: REM-Bild von 80-70.

Hier ist noch einmal die Vergrößerung einer Überstruktur (Abb. 4.2.2-33) dargestellt. Hier bilden kleine Partikel mit einer Größe von etwa 100 nm die Nadeln des Argonits.

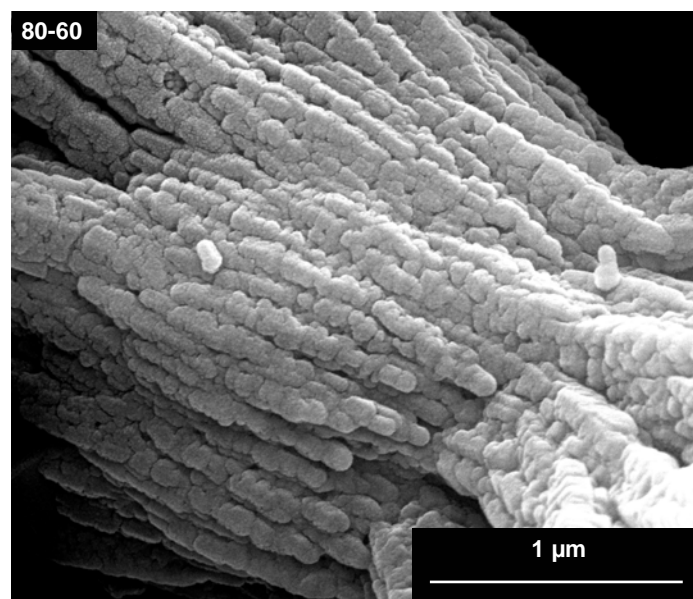


Abb. 4.2.2-33: Vergrößerung einer Überstruktur der Probe 80-60.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.2-5).

Tab. 4.2.2-5: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 80 °C.

Temperatur / °C	pH
80-1	11,2
80-10	11,2
80-20	11,1
80-30	11,1
80-40	11,0
80-50	10,9
80-60	10,8
80-70	10,8

Die pH-Werte zeigen, dass mit steigender Auslauftemperatur der pH-Wert sinkt.

Ausbeute der 80 °C-Fällung

Bei allen Proben wurde die Ausbeute bestimmt (Tab. 4.2.2-6):

Tab. 4.2.2-6: Ausbeute der 80°C-Fällung mit geöffnetem Rührreaktor

Temperatur / °C	Masse / g min ⁻¹
80-1	0,896
80-10	0,890
80-20	0,896
80-30	0,894
80-40	0,895
80-50	0,893
80-60	0,891
80-70	0,892

Es ist auffällig, dass die Ausbeute nur gering variiert. Dies ist ungewöhnlich, da die Ausbeute mit sinkender Temperatur eigentlich ansteigen sollte. Dies liegt möglicherweise an der Morphologie der Aragonit-Kristallite. Die nadelförmigen Aggregate scheinen in statistischer Häufigkeit die Poren zu passieren. Die theoretische Ausbeute beträgt 1,231 g min⁻¹.

4.2.3 Temperaturvariationen bei halbvollem Rührreaktor

Das schematische Diagramm 4.2.3-1 soll verdeutlichen, wie lange die Calciumcarbonatdispersion in den einzelnen Baueinheiten verweilt. Dieses Schema gilt bei halbvoller Befüllung des Rührreaktors und anschließender Einstellung eines stationären Zustandes. So wird die Verweilzeit im Rührreaktor von 2 s auf 10 s gesteigert.

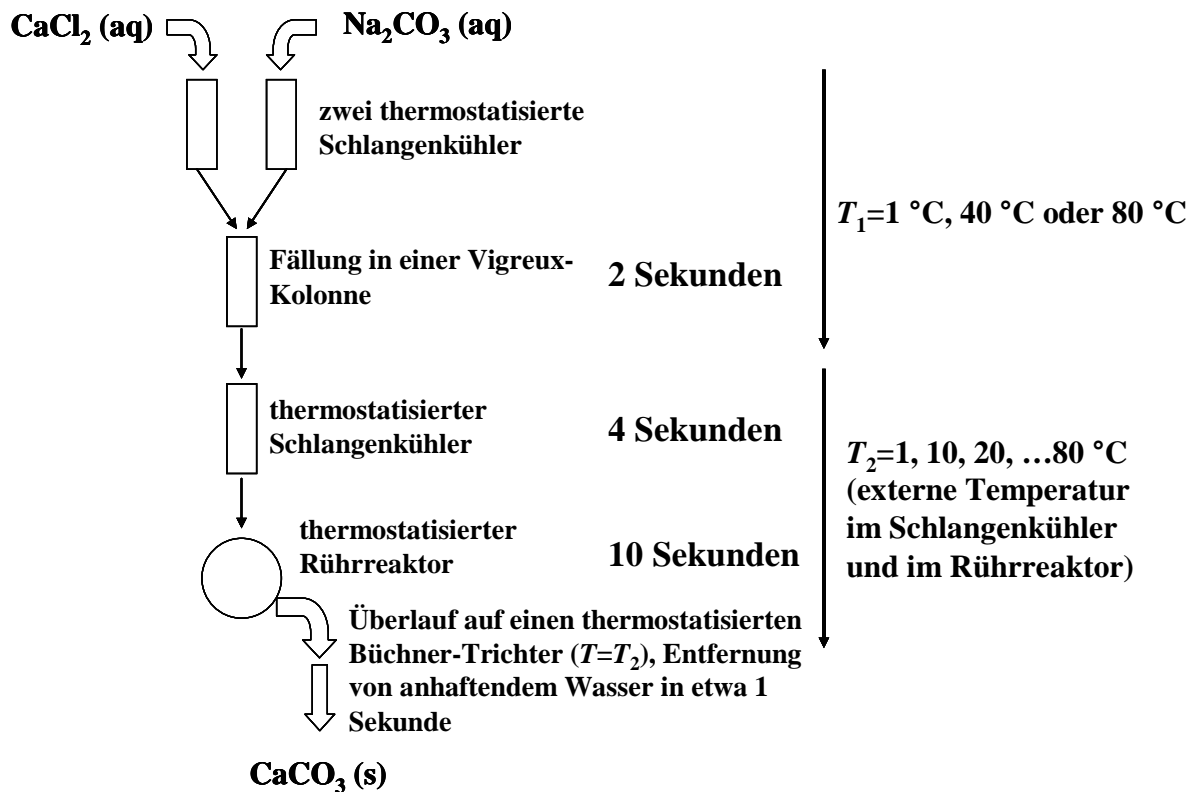


Abb. 4.2.3-1: Schematische Darstellung der Verweilzeiten der Calciumcarbonatdispersion bei halbvollem Rührreaktor.

Fällungen bei 1 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.3-2).

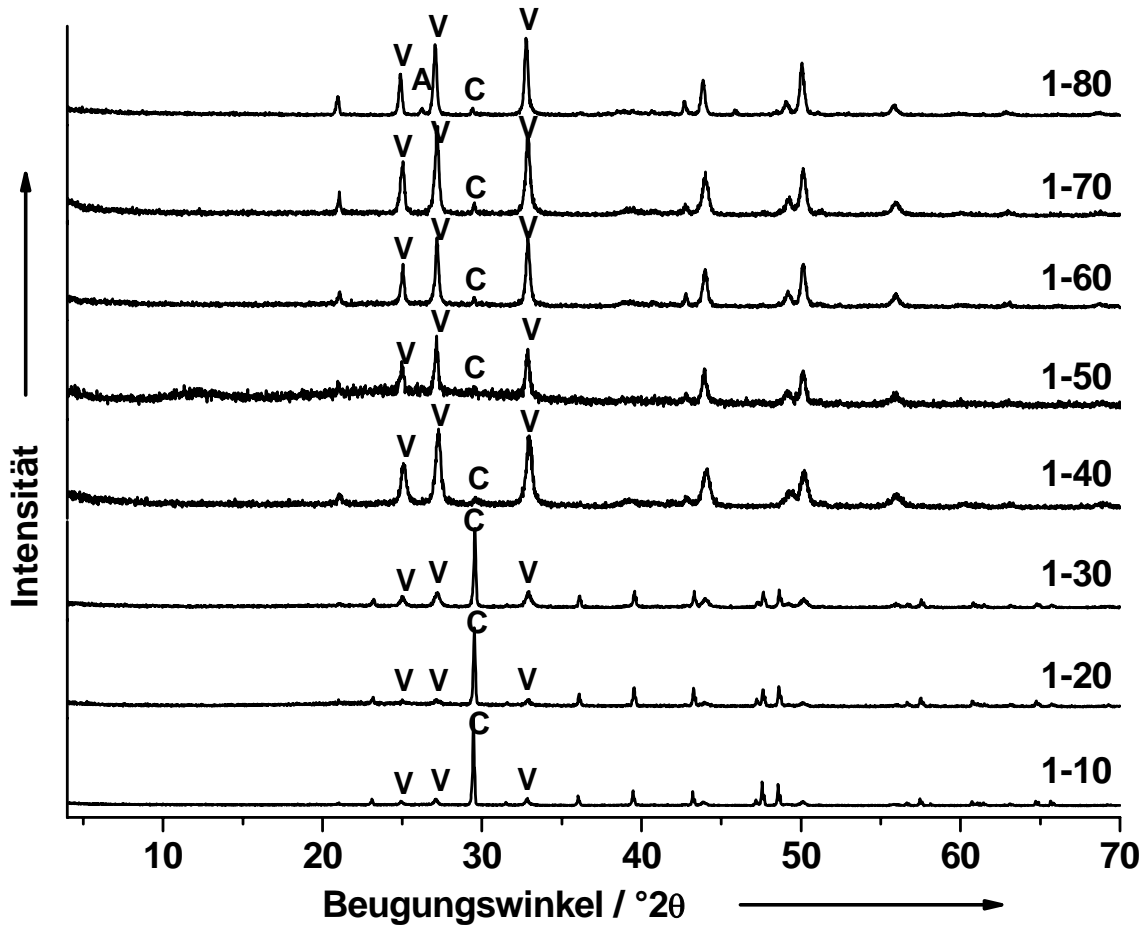


Abb. 4.2.3-2: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 1 °C und halbvollem Rührreaktor mit den Phasen Vaterit (V), Aragonit (A) und Calcit (C).

Das Diffraktogramm der Probe 1-10 zeigt, dass Calcit als Hauptphase mit der Nebenphase Vaterit vorhanden ist. Ein ähnliches Diffraktogramm zeigen die Probe 1-20 und 1-30. Bei höheren Temperaturen steigt der Vateritgehalt deutlich an. Bei den Proben 1-40, 1-50, 1-60 und 1-70 ist Vaterit die Hauptphase und alle Proben enthalten einen geringen Anteil von Calcit. Das Diffraktogramm der

Probe 1-50 zeigt außerdem einen geringen Anteil einer amorphen Phase, was auf die Anwesenheit von amorphem Calciumcarbonat hinweist. Die Probe 1-80 besteht auch hauptsächlich aus Vaterit mit den Nebenphasen Calcit und Aragonit.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.2.3-3 bis 4.2.3-10 dargestellt. Das REM-Bild der Probe 1-10 zeigt Rhomboeder des Calcits. Viele Rhomboeder sind miteinander verwachsen und sind säulenartig aufgereiht. Die Probe 1-20 zeigt auch diese säulenartigen Verwachsungen des Calcits, allerdings nicht in dieser Intensität wie die Probe 1-10. Außerdem sind kugelförmige Aggregate des Vaterits vorhanden. Die Proben 1-30 und 1-40 bestehen aus sphärischen Aggregaten des Vaterits. Diese sphärischen Aggregate haben annähernd eine kugelförmige Morphologie. Die sphärischen Partikel des Vaterits der Probe 1-50 haben teilweise eine blättrig-schichtartige Struktur. Es sind auch rosettenförmige Partikel vorhanden. Diese Aggregate sind auch in der Probe 1-60 erkennbar. Die Größe der Aggregate beträgt sowohl bei 1-40, 1-50 und 1-60 etwa 2 μm . Die Partikelgröße der nun ausschließlich vorliegenden blättrig-schichtartigen Partikeln erhöht sich bei der Probe 1-70, diese beträgt ca. 5 μm . Die Anzahl der rosettenförmigen Partikel nehmen zu, bei der Probe 1-80 sogar stark zu. Die Probe 1-80 zeigt vereinzelt auch Rhomboeder des Calcits.

4. Fällungsexperimente

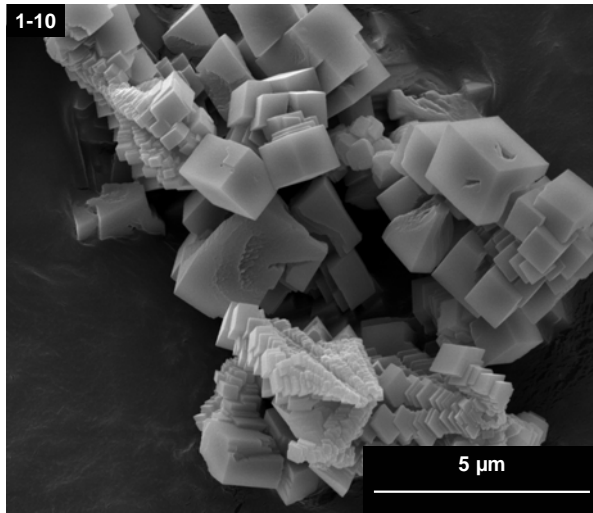


Abb. 4.2.3-3: REM-Bild von 1-10.

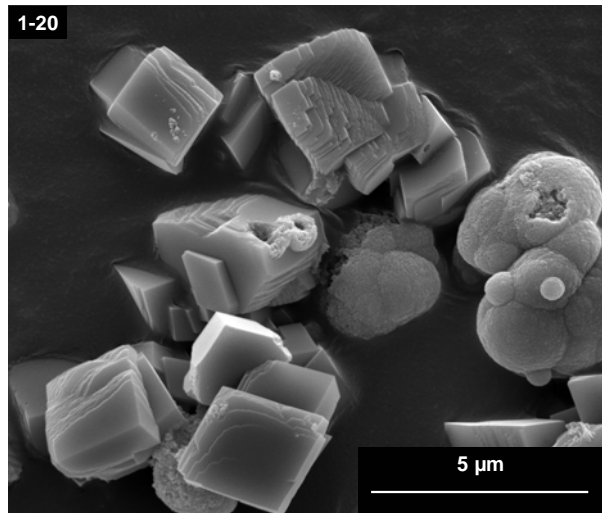


Abb. 4.2.3-4: REM-Bild von 1-20.

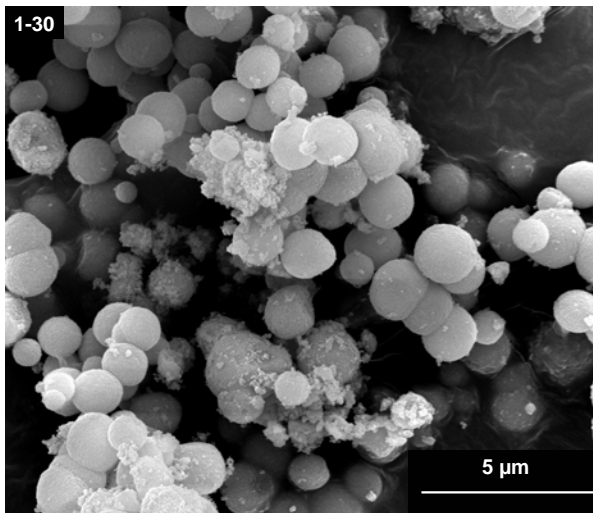


Abb. 4.2.3-5: REM-Bild von 1-30.

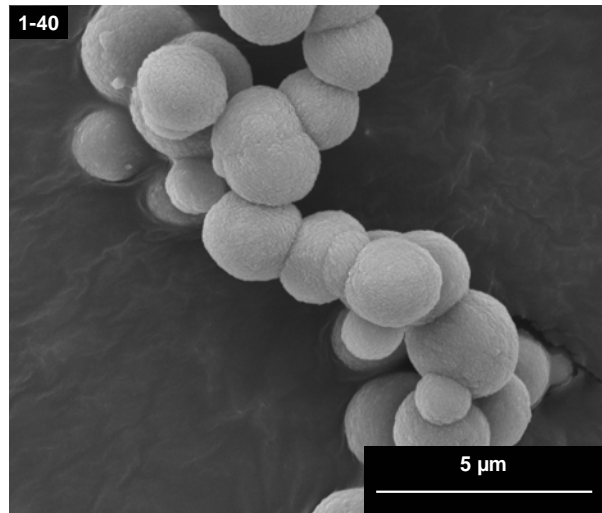


Abb. 4.2.3-6: REM-Bild von 1-40.

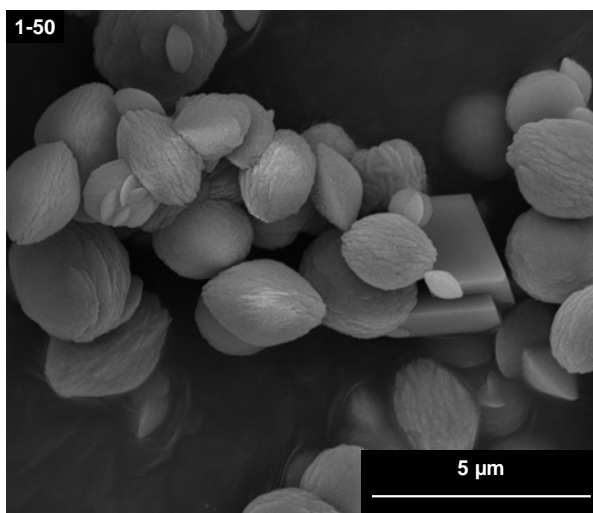


Abb. 4.2.3-7: REM-Bild von 1-50.

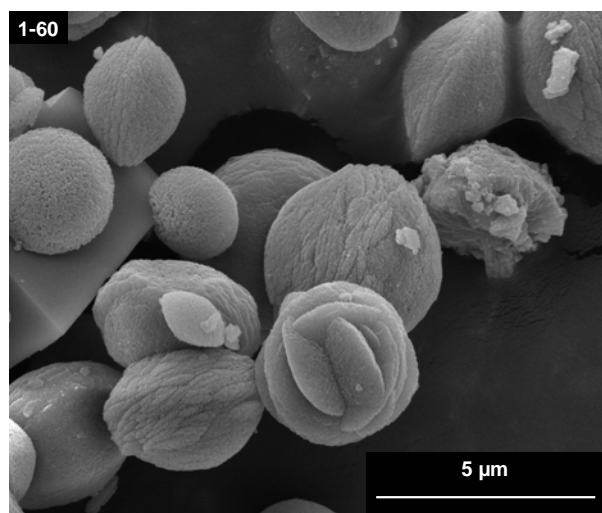


Abb. 4.2.3-8: REM-Bild von 1-60.

4. Fällungsexperimente

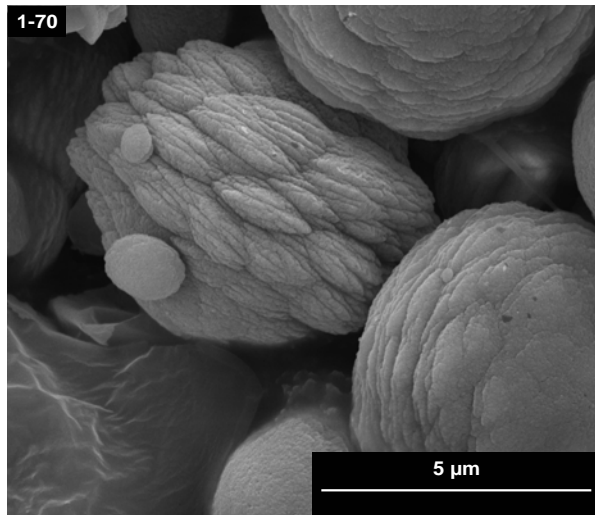


Abb. 4.2.3-9: REM-Bild von 1-70.

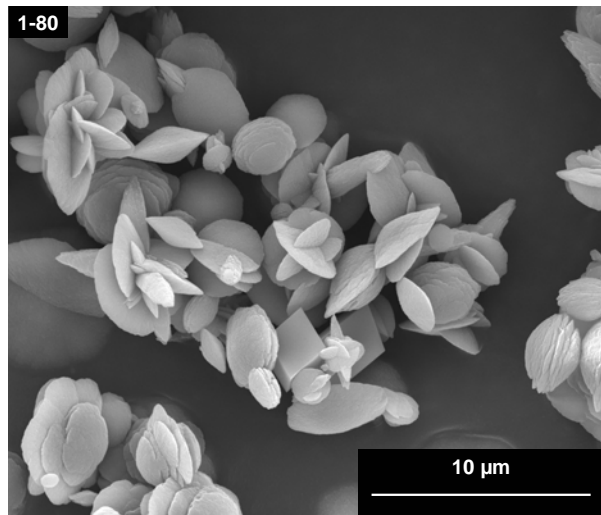


Abb. 4.2.3-10: REM-Bild von 1-80.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.3-1).

Tab. 4.2.3-1: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 1 °C bei halbvollen Rührreaktor.

Temperatur / °C	pH
1-10	7,9
1-20	7,6
1-30	7,3
1-40	7,2
1-50	7,0
1-60	6,8
1-70	6,7
1-80	6,6

Die pH-Werte zeigen den Trend, dass mit steigender Temperatur der pH-Wert sinkt.

Fällungen bei 40 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.3-11).

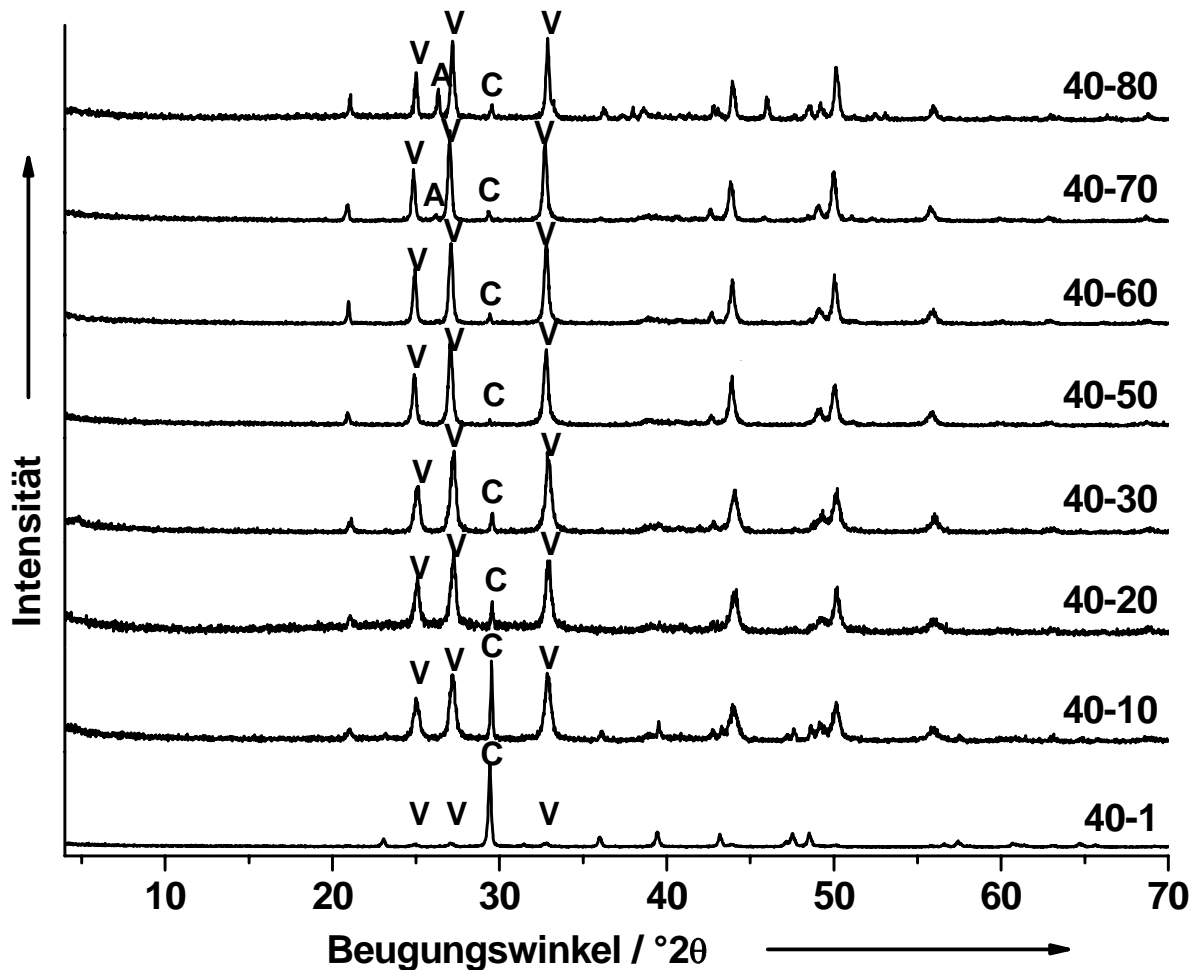


Abb. 4.2.3-11: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 40 °C und halbvollem Rührreaktor mit den Phasen Vaterit (V), Aragonit (A) und Calcit (C).

Dieser Stack-Plot der 40 °C-Fällungen sieht dem Stack-Plot der 1 °C-Fällungen sehr ähnlich. Das Diffraktogramm der Probe 40-1 zeigt Calcit als Hauptphase und Vaterit als Nebenphase. Bei der Probe 40-10 steigt der Vateritgehalt stark an, so dass Calcit und Vaterit ungefähr zu gleichem Anteil vorliegen. Dann sinkt der Calcitgehalt und erreicht ein Minimum bei der Probe 40-50. Das

Diffraktogramm 40-60 zeigt einen leichten Anstieg des Calcitgehalts, jedoch ist Vaterit immer noch die Hauptphase. Dieser Trend ist auch bei der Probe 40-70 zu beobachten. Das Diffraktogramm der Probe 40-80 zeigt zudem Reflexe des Aragonits. Dieser liegt in höheren Anteilen vor als bei der Probe 1-80.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.2.3-12 bis 4.2.3-19 dargestellt. Die Probe 40-1 zeigt Aggregate, die den blättrig-schichtartigen Strukturen des Vaterits ähneln. Bei genauerer Betrachtung können definierte Kanten und Ecken in diesen Schichten erkannt werden. Es handelt sich hier um umgewandelte sphärische Aggregate des Vaterits. Bei der Probe 40-10 sind kugelige sphärische Strukturen des Vaterits vorhanden. Zwischen den einzelnen Partikeln sieht man häufig Calcitrhomboeder. Das REM-Bild 40-20 zeigt sphärische Strukturen des Vaterits, allerdings ändert sich die Morphologie von kugelig nach linsenförmig. Vereinzelt sind Rhomboeder des Calcits vorhanden. Dieser Trend ist auch bei der Probe 40-30 zu beobachten. Die Morphologie der sphärischen Partikel in der Probe 40-50 hat sich zu der blättrig-schichtartigen Struktur geändert. Das REM-Bild der Probe 40-60 zeigt auch die blättrig-schichtartigen Strukturen des Vaterits. Hier sind auch rosettenartige Strukturen zu sehen. Bei niedrigen Temperaturen ist die kugelförmige Struktur des Vaterits stabil. Bei mittleren Temperaturen werden aus den kugelförmigen Partikeln linsenförmige Aggregate. Steigt die Temperatur, so brechen diese linsenförmigen Aggregate auf und bilden blättrig-schichtartigen Strukturen, die zunächst noch leicht linsenförmig. Bei noch höheren Temperaturen werden die Partikel plättchenförmig. Genau diesen Effekt kann man bei den Proben 1-70 und 1-80 verfolgen.

4. Fällungsexperimente

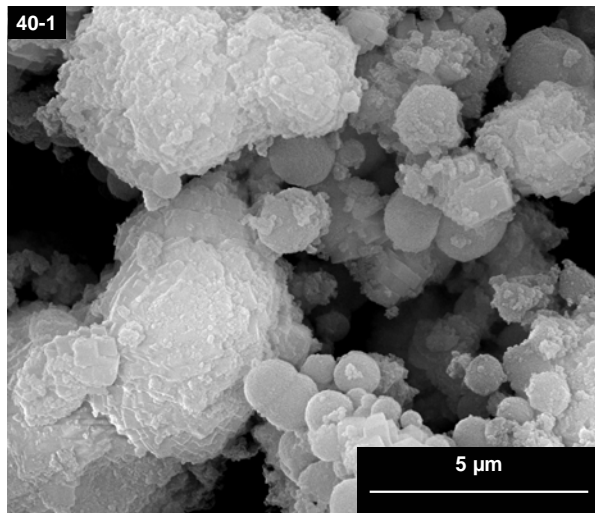


Abb. 4.2.3-12: REM-Bild von 40-1.

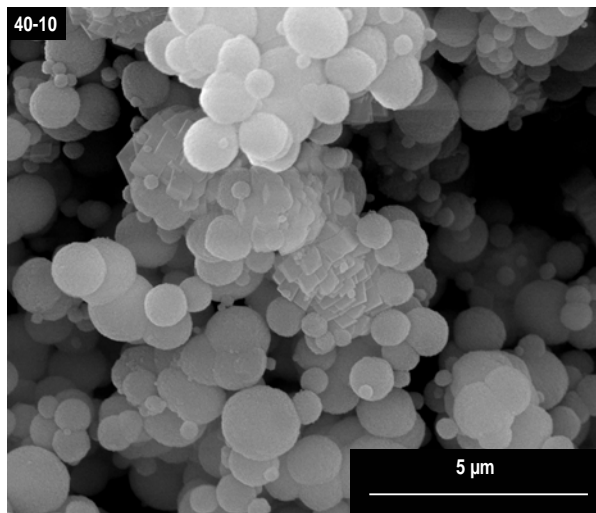


Abb. 4.2.3-13: REM-Bild von 40-10.

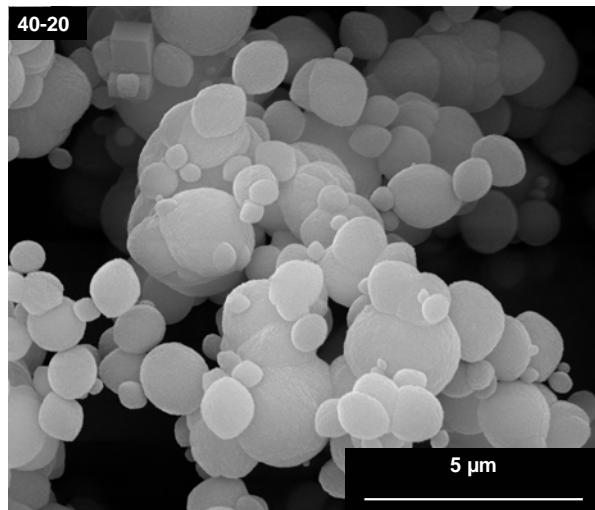


Abb. 4.2.3-14: REM-Bild von 40-20.

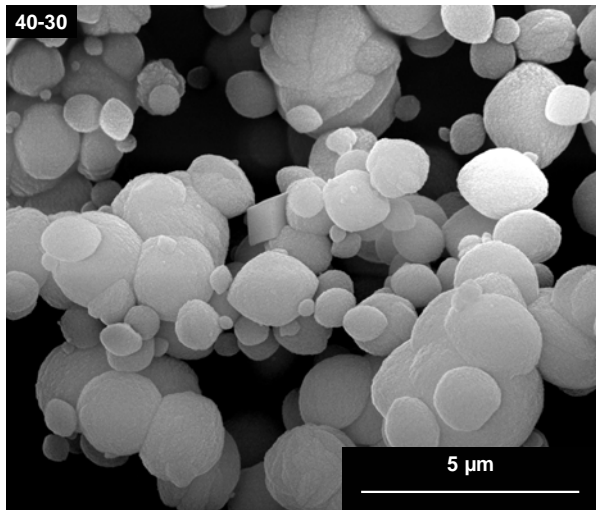


Abb. 4.2.3-15: REM-Bild von 40-30.

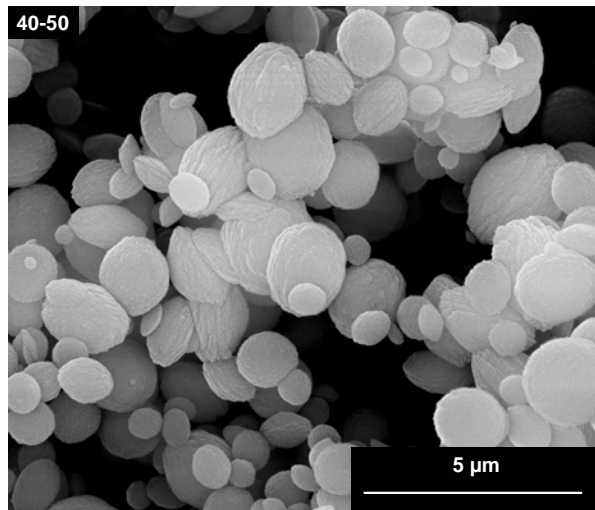


Abb. 4.2.3-16: REM-Bild von 40-50.

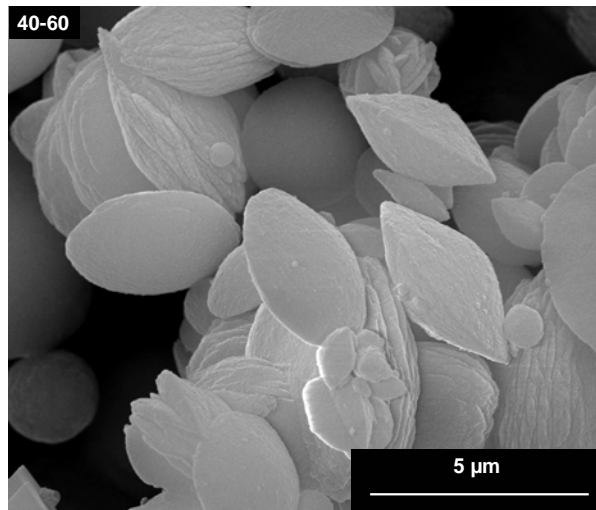


Abb. 4.2.3-17: REM-Bild von 40-60.

4. Fällungsexperimente

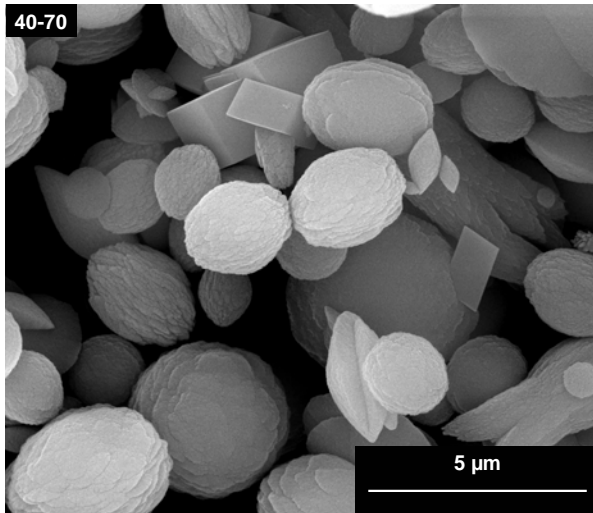


Abb. 4.2.3-18: REM-Bild von 40-70.

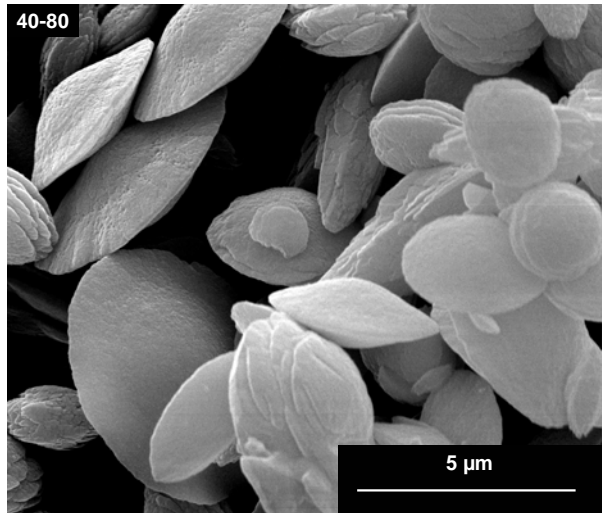


Abb. 4.2.3-19: REM-Bild von 40-80.

In vielen Proben dieser Fällungsserie wurden die kleinen kubischen bzw. tetragonalen Kristallite beobachtet. Diese werden in der Abbildung 4.2.3-20 exemplarisch an der Probe 40-20 gezeigt.

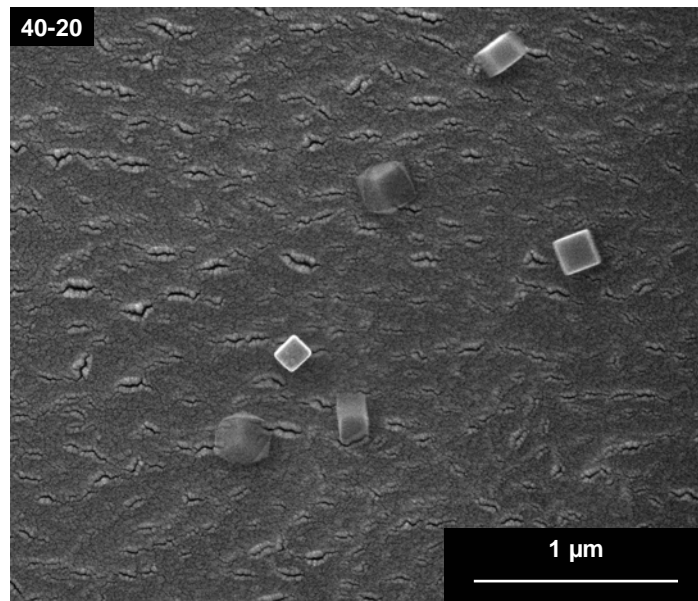


Abb. 4.2.3-20: Kubische und tetragonale Kristallite in der Probe 40-20.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.3-2).

Tab. 4.2.3-2: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 40 °C bei halbvollen Rührreaktor.

Temperatur / °C	pH
40-1	8,0
40-10	7,7
40-20	7,4
40-30	7,2
40-50	7,0
40-60	6,7
40-70	6,5
40-80	6,0

Die pH-Werte zeigen den Trend, dass mit steigender Temperatur der pH-Wert sinkt.

Fällungen bei 80 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.3-21).

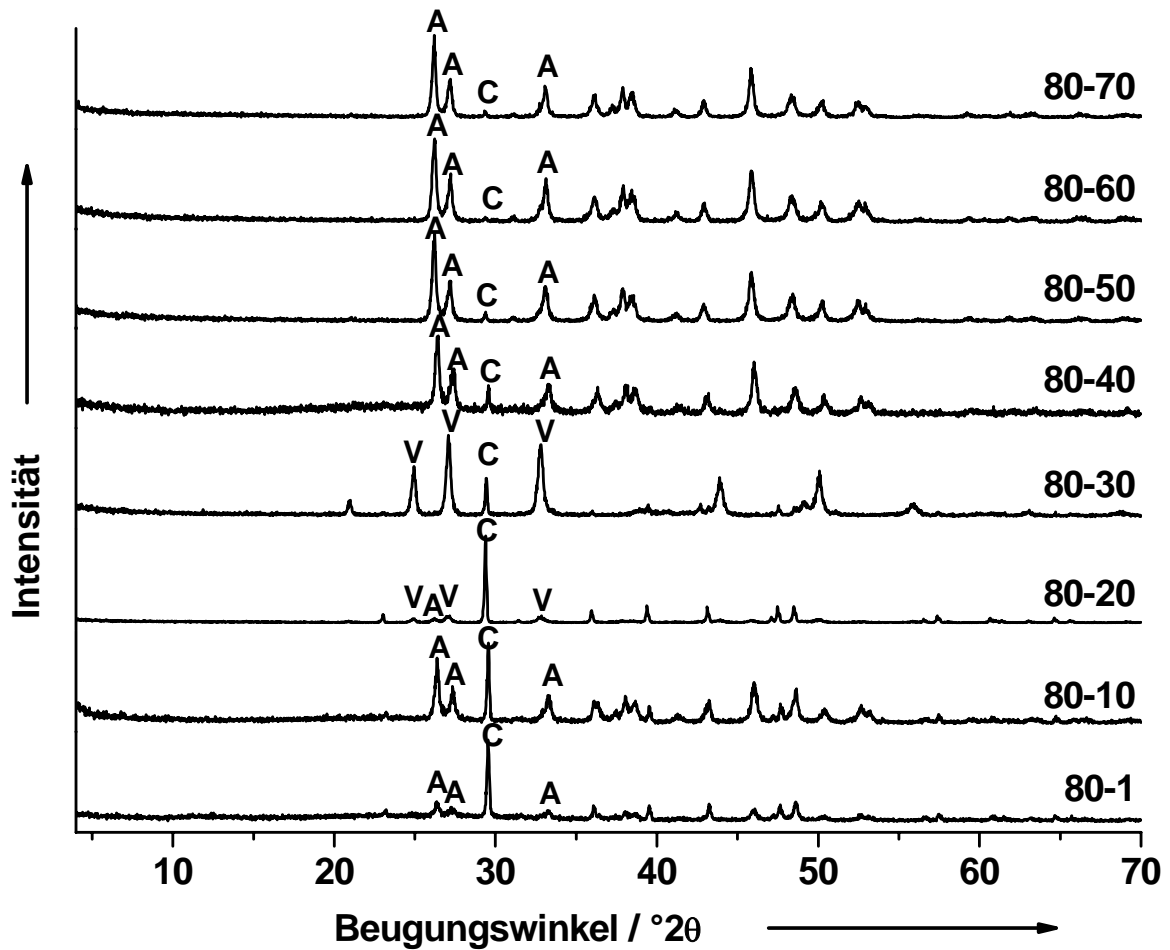


Abb. 4.2.3-21: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 80 °C und halbvollem Rührreaktor mit den Phasen Vaterit (V), Aragonit (A) und Calcit (C).

Das Diffraktogramm der Probe 80-1 zeigt, dass diese Probe Calcit als Hauptphase und Aragonit als Nebenphase enthält. Bei der Probe 80-10 steigt der Gehalt des Aragonits stark an. Bei der Probe 80-20 sinkt der Gehalt des Aragonits stark. Hier ist Calcit die Hauptphase mit den Nebenphasen Vaterit und Aragonit. Das Diffraktogramm 80-30 zeigt nur Reflexe von Calcit und Vaterit,

es ist kein Aragonit vorhanden. Die Umwandlung von Vaterit zu Aragonit wird bei diesen Bedingungen in der Probe 80-30 inhibiert. Das Diffraktogramm der Probe 80-40 besteht aus Calcit und Aragonit, wobei Aragonit die Hauptphase ist. Die Probe 80-50 besteht aus der Hauptphase Aragonit und der Nebenphase Calcit. Der Gehalt des Calcits ist gegenüber der Probe 80-40 leicht gesunken. In den Diffraktogrammen von 80-60 und 80-70 sind nur geringe Anteile von Calcit vorhanden.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (4.2.3-22 bis 4.2.3-29). Das REM-Bild der Probe 80-1 zeigt Rhomboeder des Calcits mit nadelförmigen Morphologien des Aragonits. Der Anteil der Aragonitnadeln nimmt in der Probe 80-10 zu. Es ist zu erkennen, dass die Nadeln häufig zu Bündeln verwachsen sind. Die Nadeln sind mittig verwachsen. Die Probe 80-20 zeigt Bündel von Aragonitnadeln. Vereinzelt sind Rhomboeder des Calcits und blättrig-schichtartige Strukturen des Vaterits zu sehen. In dem REM-Bild der Probe 80-30 ist die sphärische Morphologie des Vaterits zu sehen. Die größeren Partikel weisen die blättrig-schichtartigen Struktur auf, wohingegen die kleineren Aggregate eine linsenförmige Morphologie aufweisen. Die Probe 80-40 zeigt Bündel von Aragonit. Die Verwachsungsfläche der Aragonitnadeln ist kleiner als bei der Probe 80-10. Die Probe 80-50 zeigt Bündel von Aragonitnadeln. Auf den REM-Aufnahmen der Proben 80-60 und 80-70 sind auch Bündel von Aragonitnadeln zu erkennen. Die Verwachsungsfläche der einzelnen Nadeln in den Bündeln ist relativ klein.

4. Fällungsexperimente

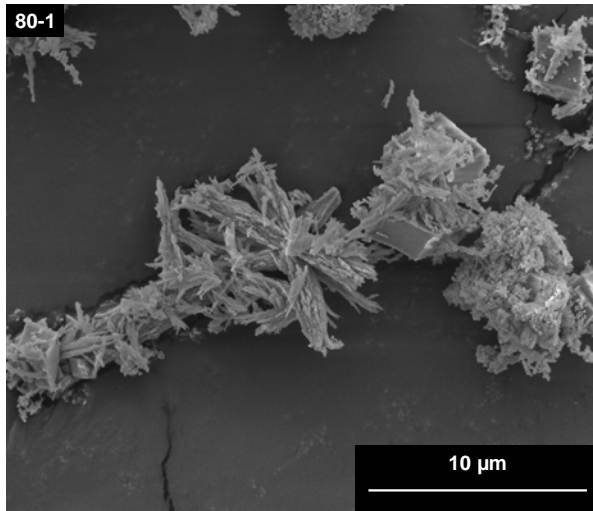


Abb. 4.2.3-22: REM-Bild von 80-1.

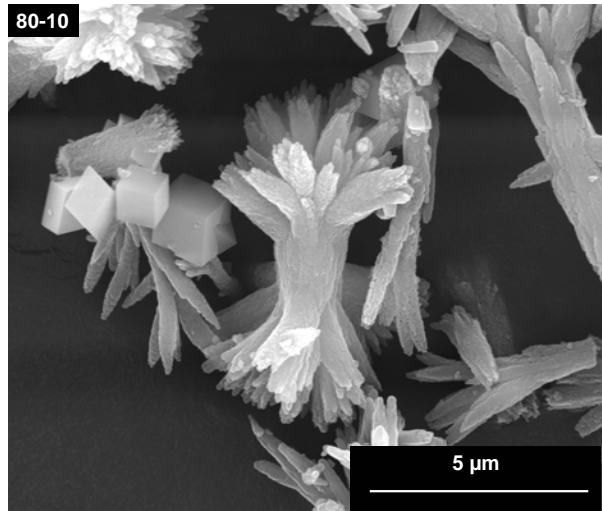


Abb. 4.2.3-23: REM-Bild von 80-10.

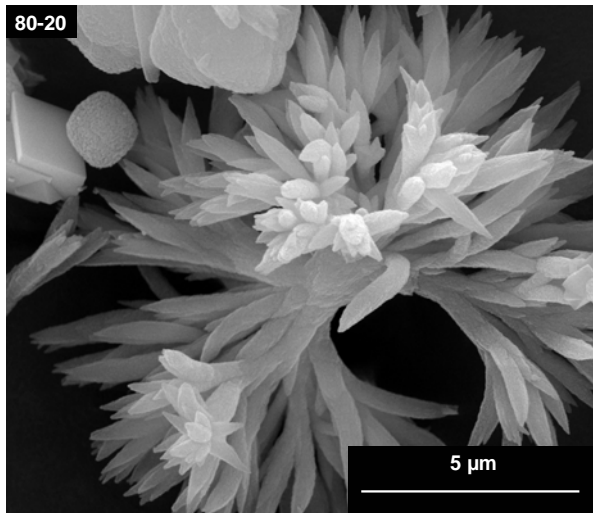


Abb. 4.2.3-24: REM-Bild von 80-20.

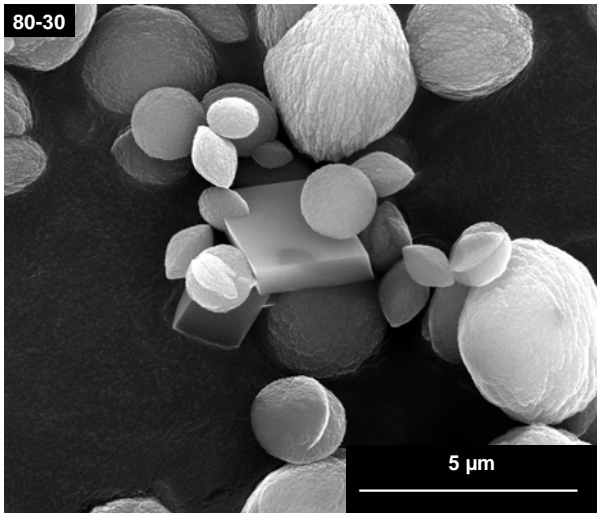


Abb. 4.2.3-25: REM-Bild von 80-30.

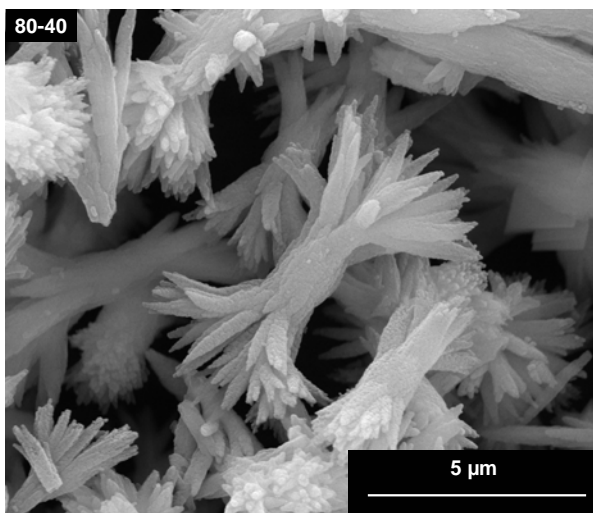


Abb. 4.2.3-26: REM-Bild von 80-40.

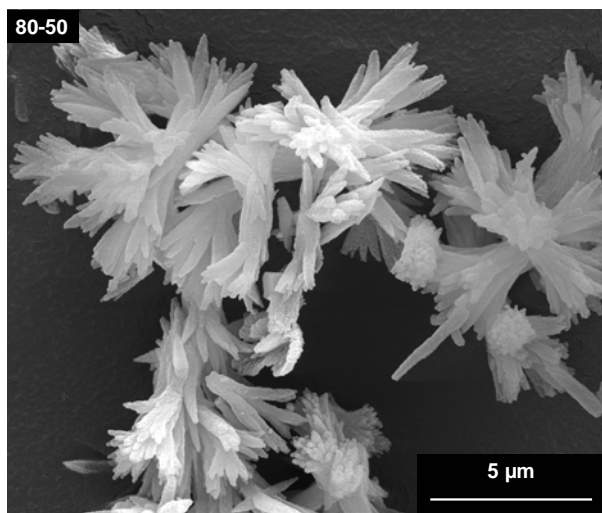


Abb. 4.2.3-27: REM-Bild von 80-50.

4. Fällungsexperimente

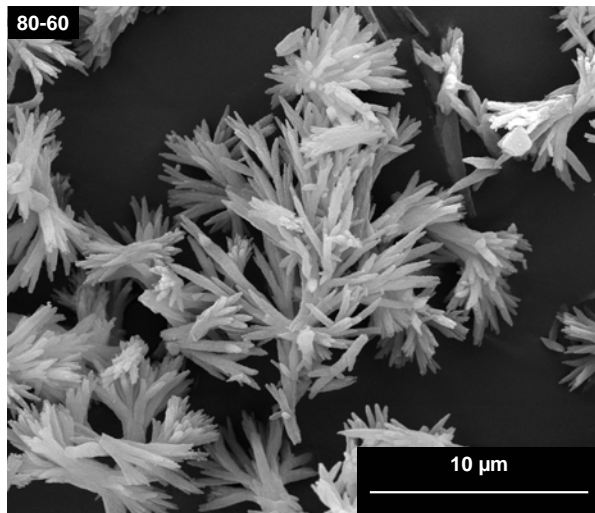


Abb. 4.2.3-28: REM-Bild von 80-60.

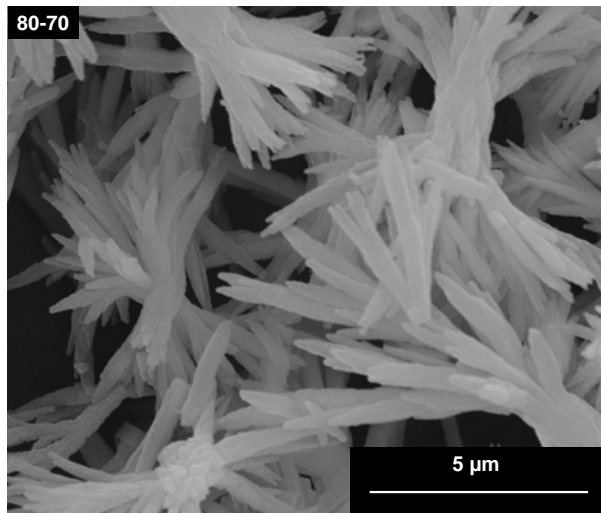


Abb. 4.2.3-29: REM-Bild von 80-70.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.3-3).

Tab. 4.2.3-3: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 80 °C bei halbvollem Rührreaktor.

Temperatur / °C	pH
80-1	11,3
80-10	11,3
80-20	11,1
80-30	11,1
80-40	11,0
80-50	10,9
80-60	10,7
80-70	10,6

Die pH-Werte zeigen den Trend, dass mit steigender Temperatur der pH-Wert sinkt.

4.2.4 Temperaturvariationen bei vollem Rührreaktor

Das schematische Diagramm 4.2.4-1 soll verdeutlichen, wie lange die Calciumcarbonatdispersion in den einzelnen Baueinheiten verweilt. Dieses Schema gilt bei voller Befüllung des Rührreaktors und anschließender Einstellung eines stationären Zustands. So wird die Verweilzeit im Rührreaktor von 10 s auf 20 s gesteigert.

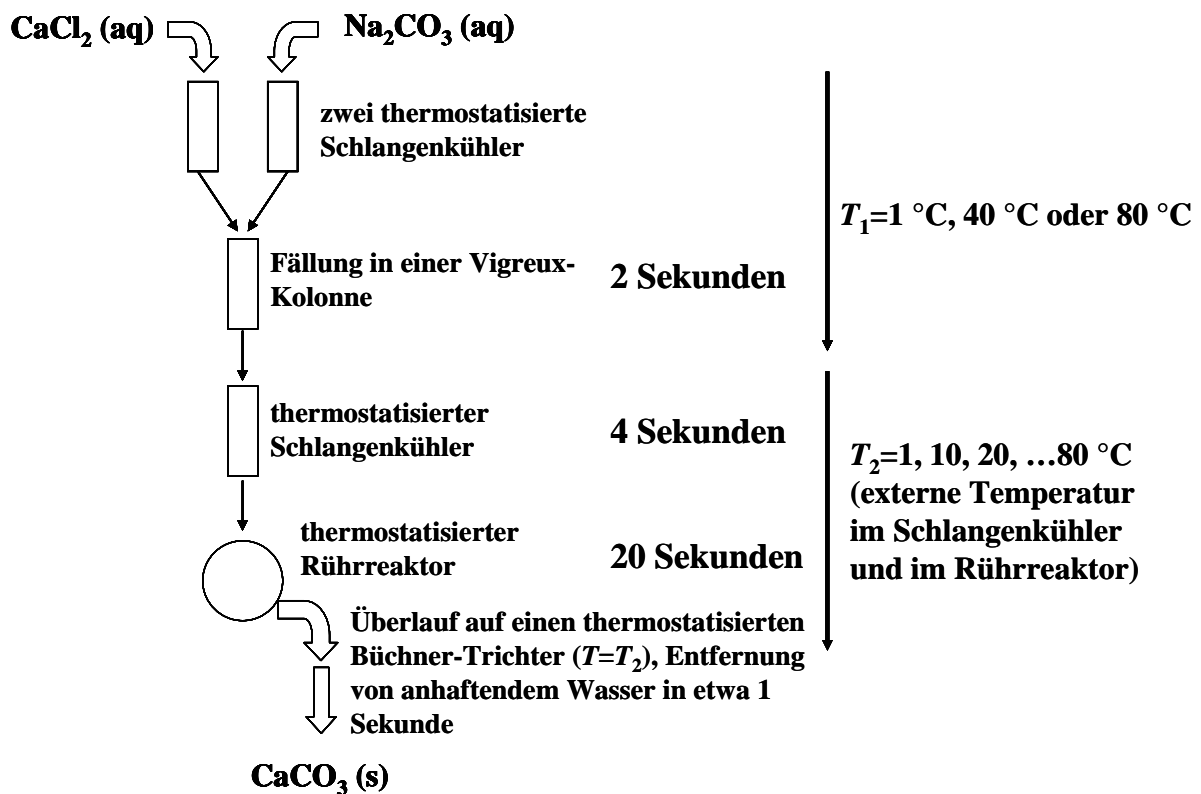


Abb. 4.2.4-1: Schematische Darstellung der Verweilzeiten der Calciumcarbonatdispersion bei vollem Rührreaktor.

Fällungen bei 1 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.4-2).

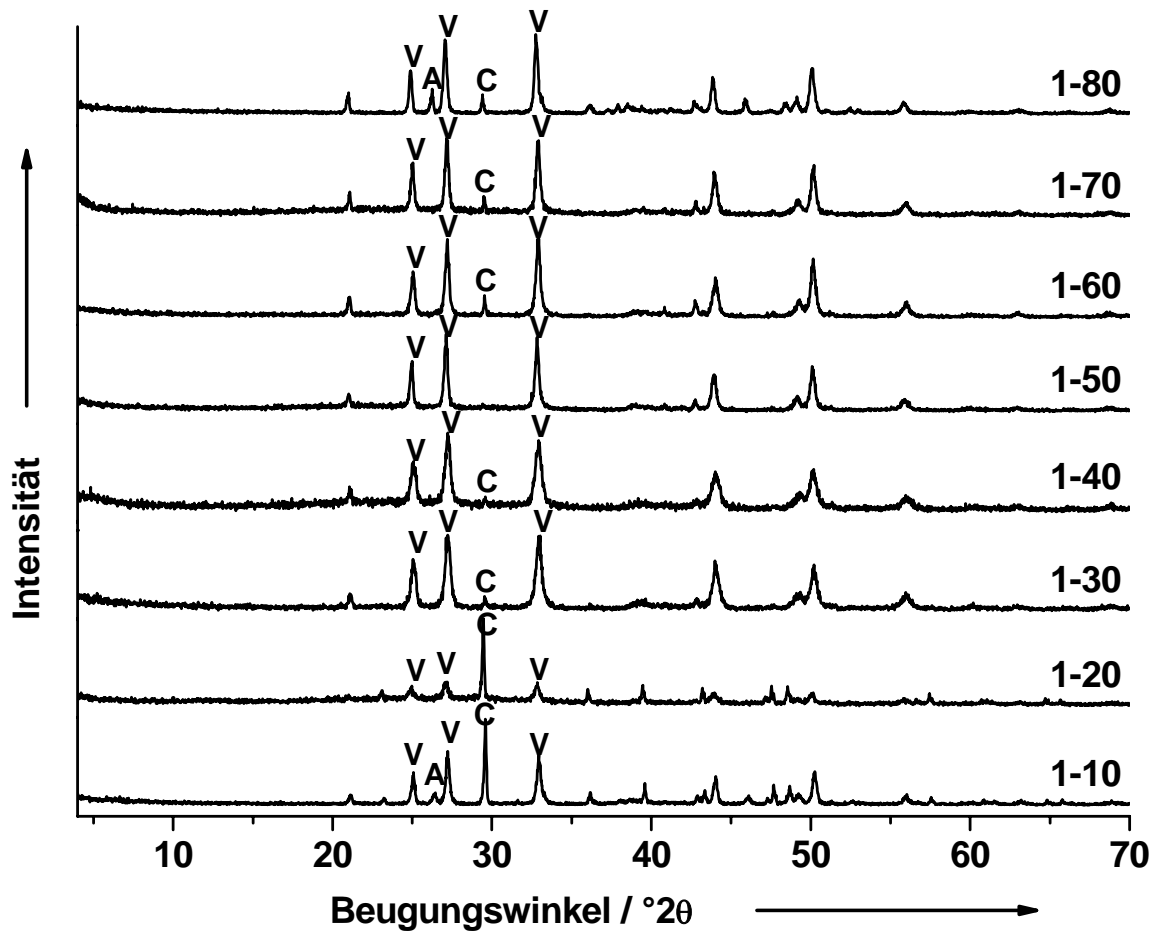


Abb. 4.2.4-2: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 1 °C und vollem Rührreaktor mit den Phasen Vaterit (V), Aragonit (A) und Calcit (C).

Das Diffraktogramm der Probe 1-10 zeigt mit Vaterit und Calcit zwei Hauptphasen. Als Nebenphase tritt Aragonit auf. Die Probe 1-20 zeigt einen hohen Anteil von Calcit mit Vaterit als Nebenphase. Mit steigender Temperatur sinkt der Gehalt an Calcit bis im Diffraktogramm 1-50 nur Reflexe des Vaterits zu sehen sind. Bei der Probe 1-50 werden die Rekristallisationsvorgänge

inhibiert, so dass der Vaterit phasenrein vorliegt. Steigt die Temperatur, so ist Vaterit die Hauptphase mit Calcit als Nebenphase. Aragonit tritt zusätzlich als Nebenphasen bei der Probe 1-80 auf.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.2.4-3 bis 4.2.4-10 dargestellt. Das REM-Bild der Probe 1-10 zeigt Mesokristalle, die aus Ketten von kleinen runden Partikeln aufgebaut sind. Die Probe 1-20 zeigt neben Calcitrhomboedern auch eine blütenförmige Somatoidstruktur des Vaterits. Das Bild zeigt diese Somatoidstruktur und rechts daneben eine umgewandelte Somatoidstruktur, welche zum einem Rhomboeder transformiert wurde. Die Probe 1-30 zeigt kugelförmige Aggregate des Vaterits. Diese liegen in unterschiedlichen Größen vor, die im Intervall von 0,5 bis 5 μm liegen. Das REM-Bild der Probe 1-40 zeigt sphärische kugelige Aggregate des Vaterits. Diese Morphologie ändert sich bei der Probe 1-50 von kugeligen Partikeln in linsenförmige und rosettenartige Aggregate. Das REM-Bild zeigt, dass die Probe doch einige Calcitkristalle enthält, was das Röntgenpulverdiffraktogramm nicht erwarten ließ. Die REM-Bilder der Proben 1-60, 1-70 und 1-80 zeigen die blättrige-schichtartige Morphologie des Vaterits und einige rosettenartige Aggregate.

4. Fällungsexperimente

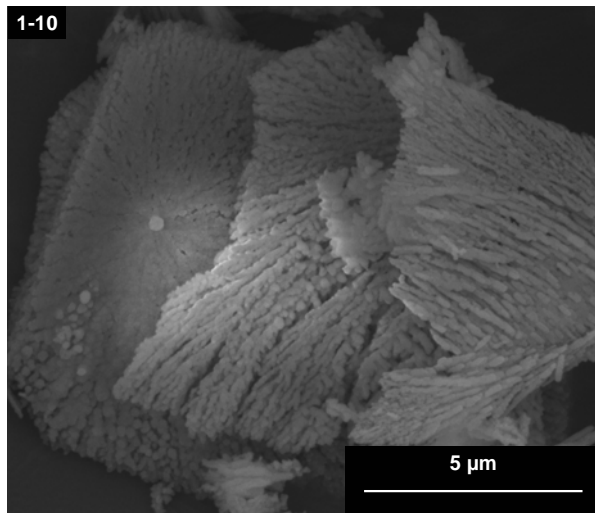


Abb. 4.2.4-3: REM-Bild von 1-10.

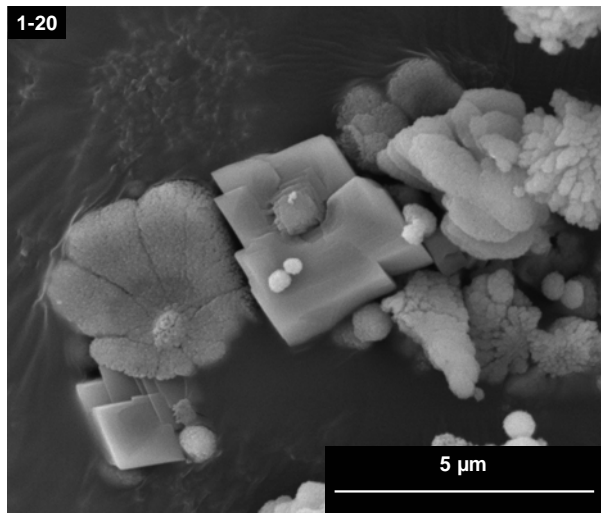


Abb. 4.2.4-4: REM-Bild von 1-20.

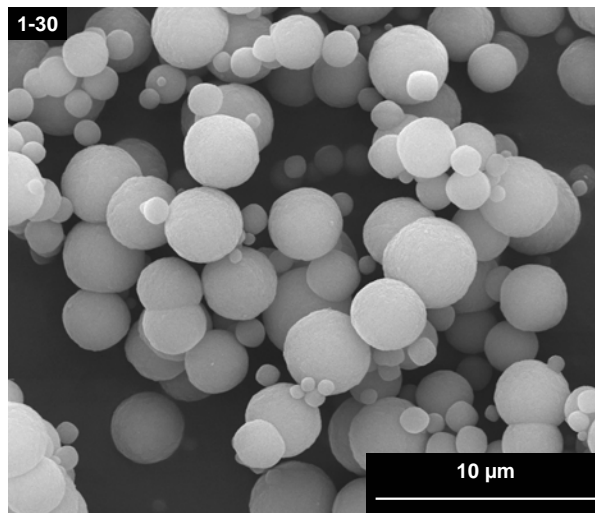


Abb. 4.2.4-5: REM-Bild von 1-30.

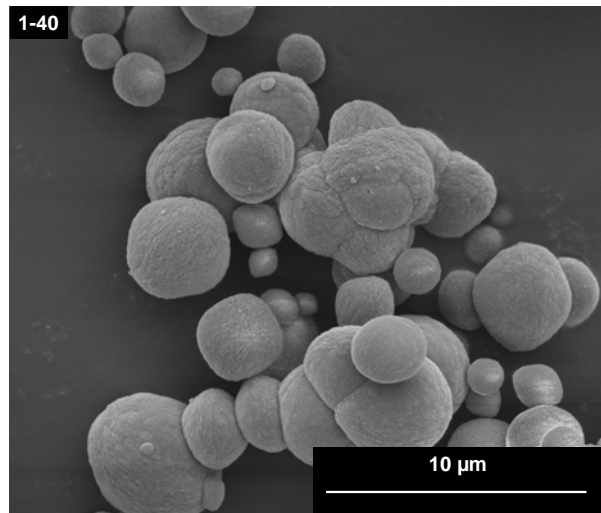


Abb. 4.2.4-6: REM-Bild von 1-40.

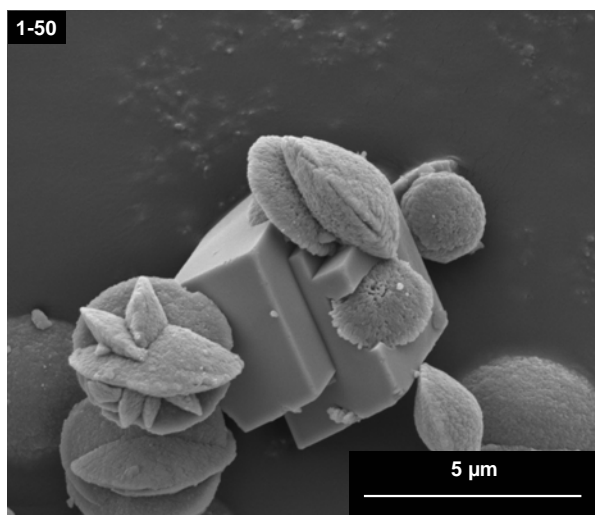


Abb. 4.2.4-7: REM-Bild von 1-50.

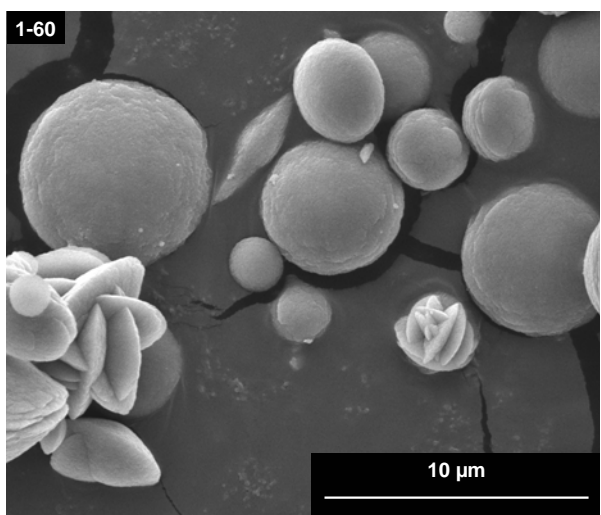


Abb. 4.2.4-8: REM-Bild von 1-60.

4. Fällungsexperimente

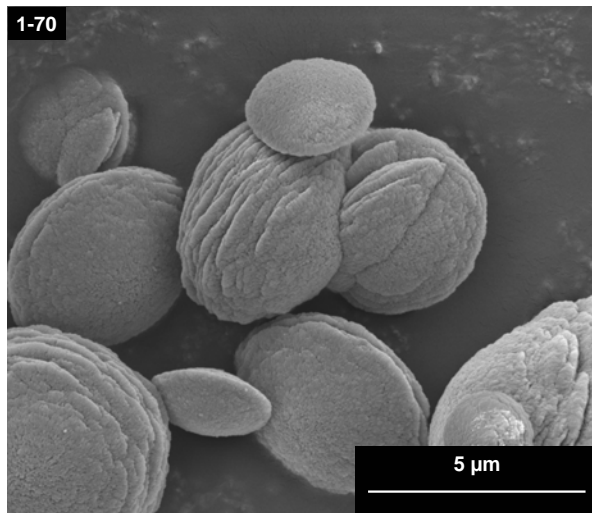


Abb. 4.2.4-9: REM-Bild von 1-70.

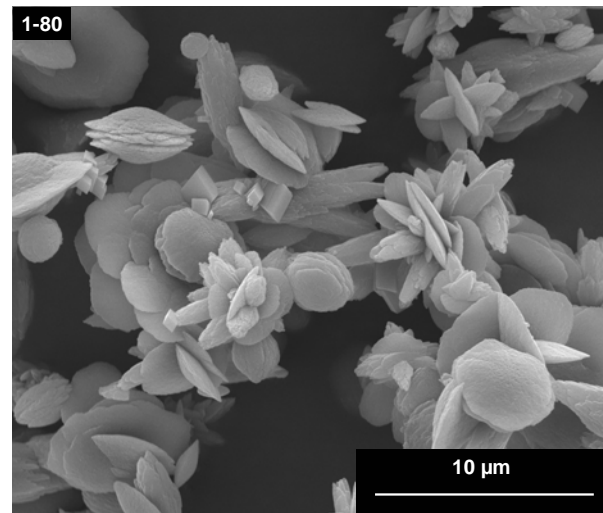


Abb. 4.2.4-10: REM-Bild von 1-80.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.3-1).

Tab. 4.2.3-1: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 1 °C bei vollem Rührreaktor.

Temperatur / °C	pH
1-10	7,9
1-20	7,7
1-30	7,2
1-40	7,0
1-50	7,0
1-60	6,8
1-70	6,6
1-80	6,4

Die pH-Werte zeigen den Trend, dass mit steigender Temperatur der pH-Wert sinkt.

Fällungen bei 40 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.4-11).

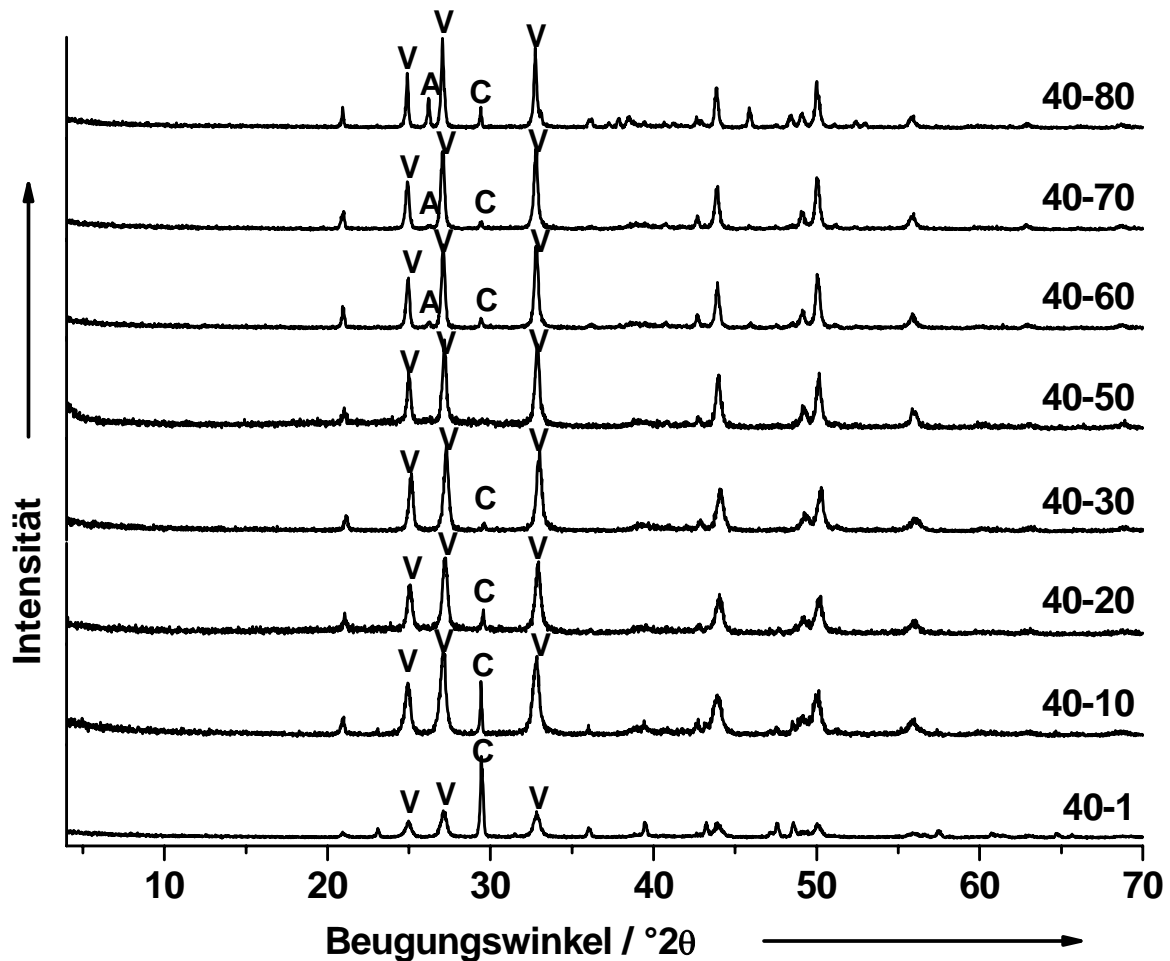


Abb. 4.2.4-11: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 40 °C und vollem Rührreaktor mit den Phasen Vaterit (V), Aragonit (A) und Calcit (C).

Das Diffraktogramm der Probe 40-1 zeigt die Hauptphase Calcit mit der Nebenphase Vaterit. Bei der Probe 40-10 ist der Anteil von Vaterit etwas höher als der Anteil des Calcits. Mit steigender Temperatur sinkt der Anteil des Calcits bis Vaterit bei der Probe 40-50 phasenrein vorliegt. Bei weiterem

Temperaturanstieg nimmt der Gehalt an Calcit bis zur Probe 40-80 wieder zu. In den Proben 40-60, 40-70 und 40-80 tritt zusätzlich Aragonit als Nebenphase auf.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.2.4-12 bis 4.2.4-19 dargestellt. Das REM-Bild der Probe 40-1 zeigt kugelförmige Partikel von Vaterit und Rhomboeder des Calcits. Diese Morphologien sind auch bei der Probe 40-10 zu beobachten, allerdings hat sich die Anzahl an Calcitrhomboedern reduziert. Die Probe zeigt Aggregate des Vaterits, die nicht mehr kugelförmig sind, aber auch nicht richtig linsenförmig. Bei der Probe 40-30 ist die Morphologie des Vaterits linsenförmig. Das REM-Bild der Probe 40-50 weist neben linsenförmigen Partikeln auch blättrig-schichtartige Partikel auf. Hier zeigt es sich, dass die größeren Partikel ab einer Größe von 1 μm die blättrig-schichtartige Morphologie aufweisen, wohingegen die kleineren Partikel eine linsenförmige Morphologie zeigen. Das REM-Bild der Probe 40-60 zeigt die blättrig-schichtartigen Strukturen des Vaterits. Es sind auch Rhomboeder des Calcits vorhanden. Die Proben 40-70 und 40-80 bestehen weitgehend aus den blättrig-schichtartigen Aggregaten. Vereinzelt sind auch rosettenartige Strukturen zu erkennen. Bei der Probe 40-80 sind zusätzlich nadelförmige Morphologien des Aragonits zu erkennen.

4. Fällungsexperimente

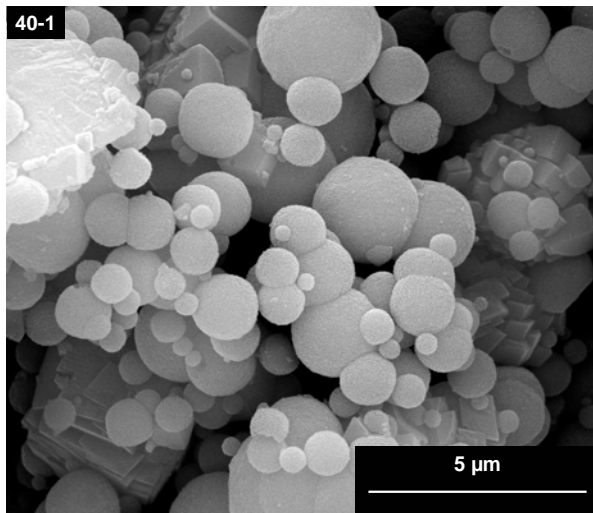


Abb. 4.2.4-12: REM-Bild von 40-1.

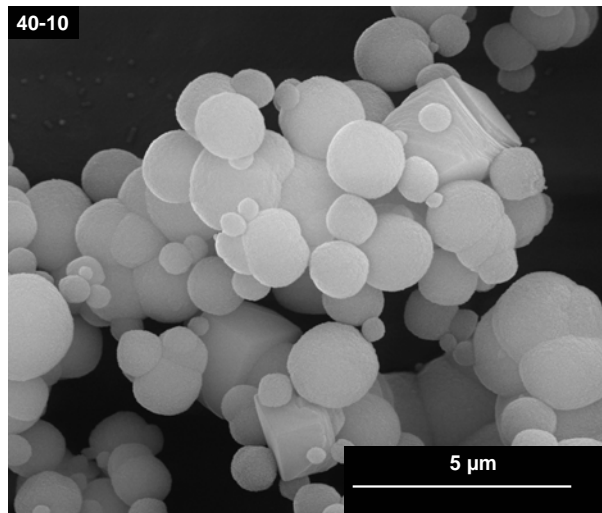


Abb. 4.2.4-13: REM-Bild von 40-10.

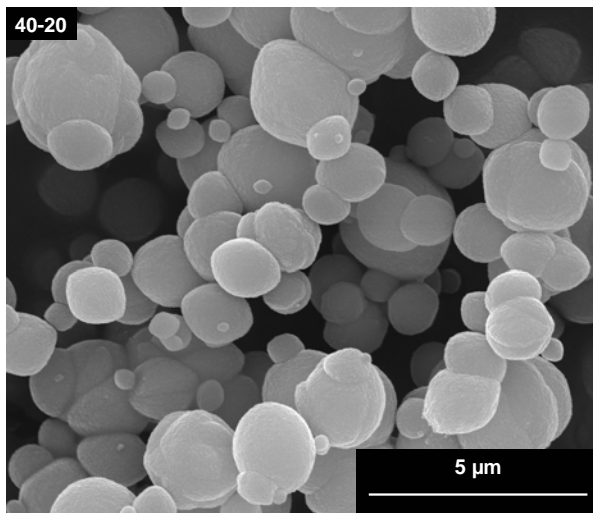


Abb. 4.2.4-14: REM-Bild von 40-20.

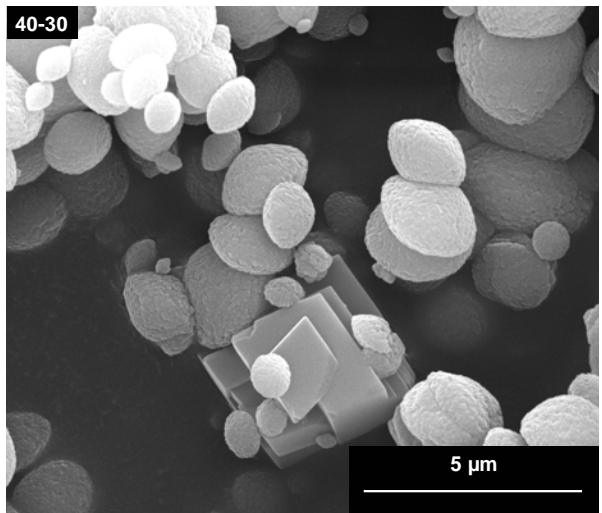


Abb. 4.2.4-15: REM-Bild von 40-30.

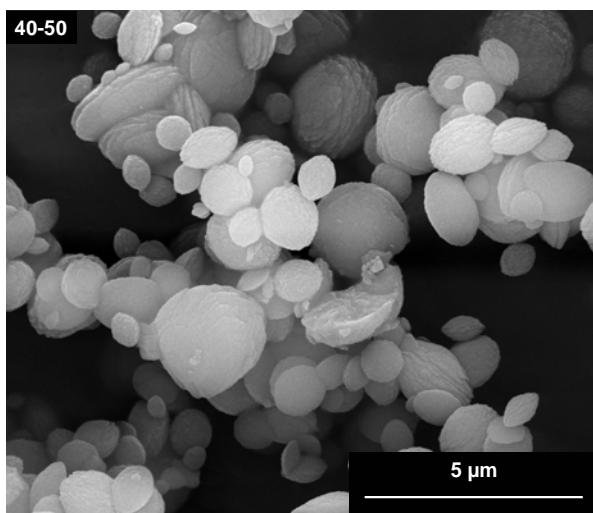


Abb. 4.2.4-16: REM-Bild von 40-50.

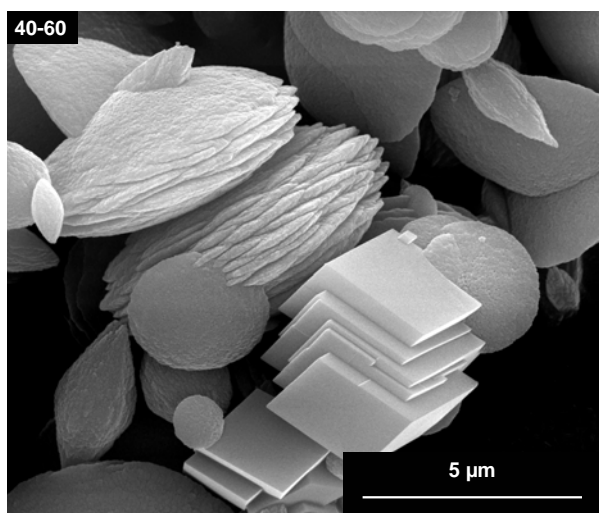


Abb. 4.2.4-17: REM-Bild von 40-60.

4. Fällungsexperimente

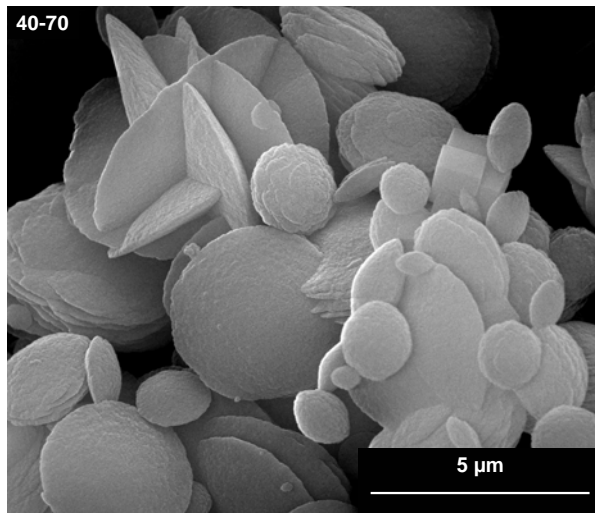


Abb. 4.2.4-18: REM-Bild von 40-70.

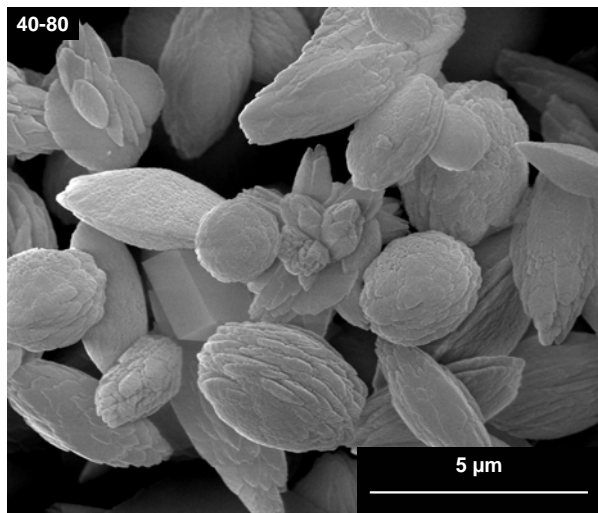


Abb. 4.2.4-19: REM-Bild von 40-80.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.4-2).

Tab. 4.2.4-2: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 40 °C bei vollem Rührreaktor.

Temperatur / °C	pH
40-1	8,0
40-10	7,8
40-20	7,4
40-30	7,2
40-50	7,0
40-60	6,7
40-70	6,4
40-80	6,1

Die pH-Werte zeigen den Trend, dass mit steigender Temperatur der pH-Wert sinkt.

Fällungen bei 80 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.2.4-20).

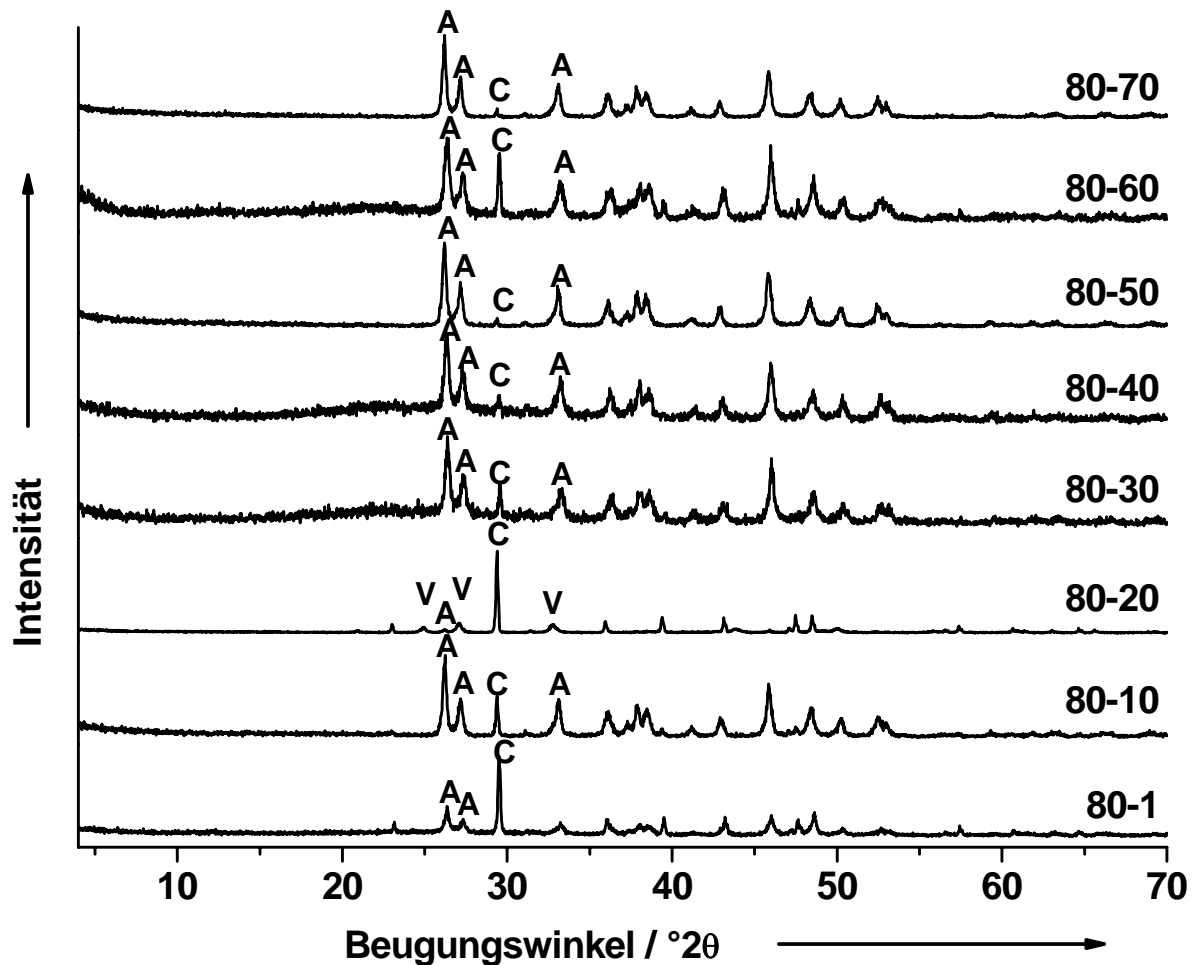


Abb. 4.2.4-20: Röntgenpulverdiffraktogramme der Temperaturexperimente bei 80 °C und vollem Rührreaktor mit den Phasen Aragonit (A) und Calcit (C).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm 80-1 zeigt, dass Calcit als Hauptphase mit Aragonit als Nebenphase vorhanden ist. Mit steigender Temperatur sinkt der Gehalt des Calcits. Bei Probe 80-10 ist Aragonit die Hauptphase mit Calcit als Nebenphase. Bei Probe 80-20 ist die Umwandlung von Vaterit zu Aragonit gestört. Hier ist Calcit die Hauptphase mit Vaterit und Aragonit als Nebenphase.

Dies ist die einzige Probe dieser Fällungsserie, die Vaterit im Diffraktogramm zeigt. Der Calcitgehalt sinkt weiter mit steigender Temperatur bis zur Probe 80-50. Bei Probe 80-60 steigt der Calcitgehalt erneut stark an. Hier liegen Calcit und Aragonit zu etwa gleichen Teilen vor. Der Gehalt an Calcit sinkt bei Probe 80-70 wieder stark.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (4.2.4-21 bis 4.2.4-28). Das REM-Bild der Probe 80-1 zeigt überwiegend Rhomboeder des Calcits mit einigen Nadeln des Aragonits. Bei der Probe 80-10 sind hauptsächlich nadelförmige Aggregate zu sehen. Vereinzelt sind einige Rhomboeder des Calcits vorhanden. Das REM-Bild der Probe 80-20 zeigt Aragonitnadeln. Es sind außerdem Rhomboeder des Calcits und blättrig-schichtartige Aggregate des Vaterits vorhanden. Die Rhomboeder sind teilweise säulenförmig verwachsen. Die Probe 80-30 zeigt weitgehend die nadelförmigen Aggregate des Aragonits. Das REM-Bild der Probe 80-40 zeigt Aggregate des Calcits. Es sind auch sphärische Strukturen mit blättrigen-schichtartigen Morphologie vorhanden, die dem Vaterit ähneln. Nach dem Röntgenpulverdiffraktogramm ist allerdings keinerlei Vaterit vorhanden, so dass es sich hier um Aragonitaggregate handeln muss, die durch die Umkristallisation von Vaterit entstanden sind. Die Proben 80-50, 80-60 und 80-70 bestehen weitgehend aus den Nadeln des Aragonits.

4. Fällungsexperimente

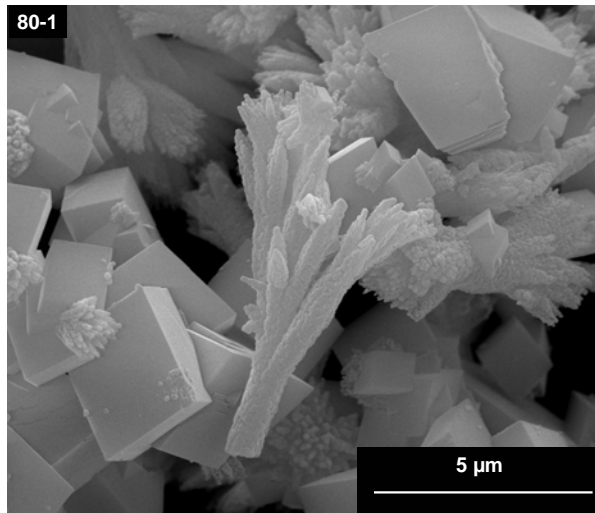


Abb. 4.2.4-21: REM-Bild von 80-1.

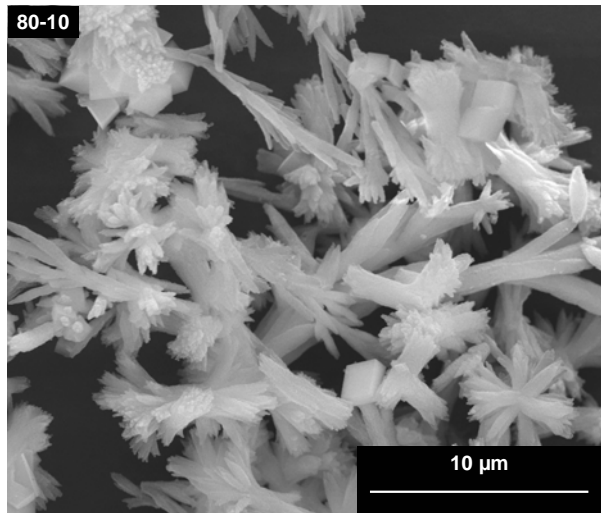


Abb. 4.2.4-22: REM-Bild von 80-10.

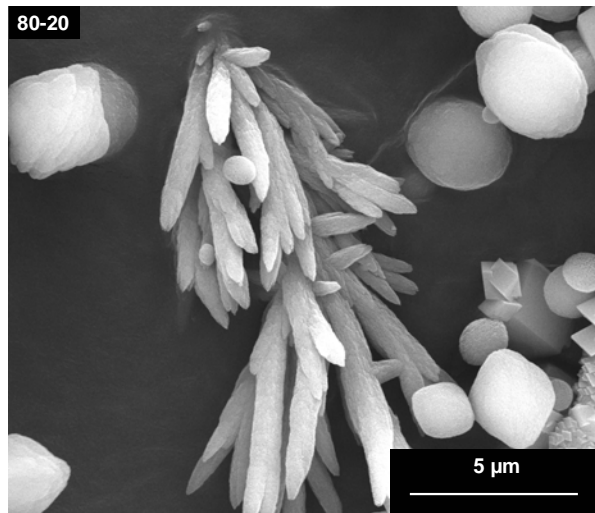


Abb. 4.2.4-23: REM-Bild von 80-20.

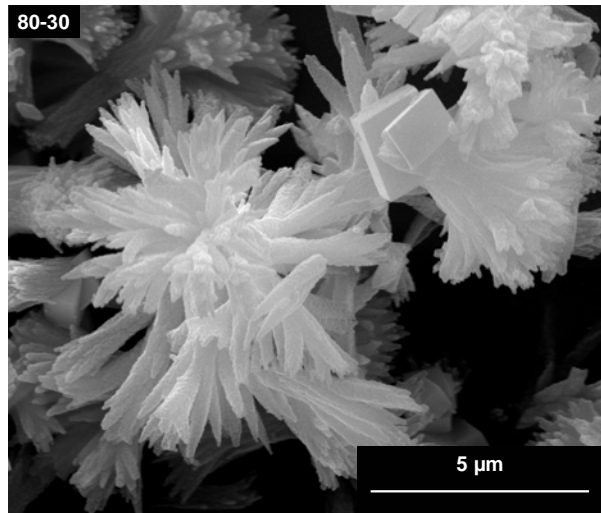


Abb. 4.2.4-24: REM-Bild von 80-30.

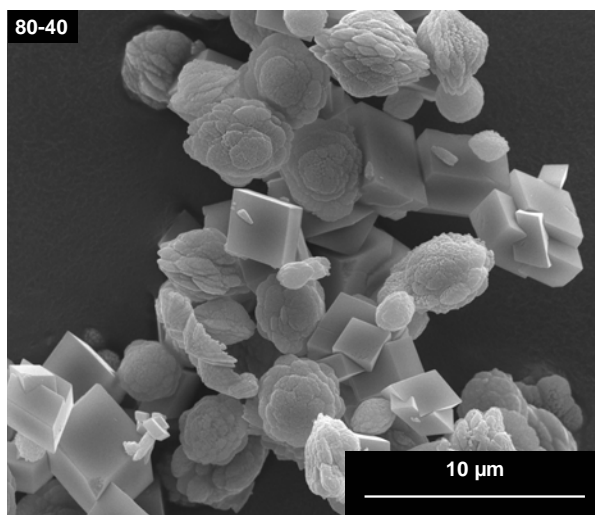


Abb. 4.2.4-25: REM-Bild von 80-40.

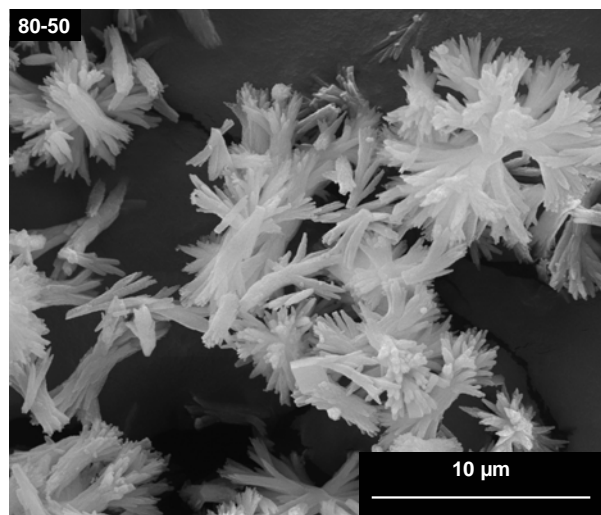


Abb. 4.2.4-26: REM-Bild von 80-50.

4. Fällungsexperimente

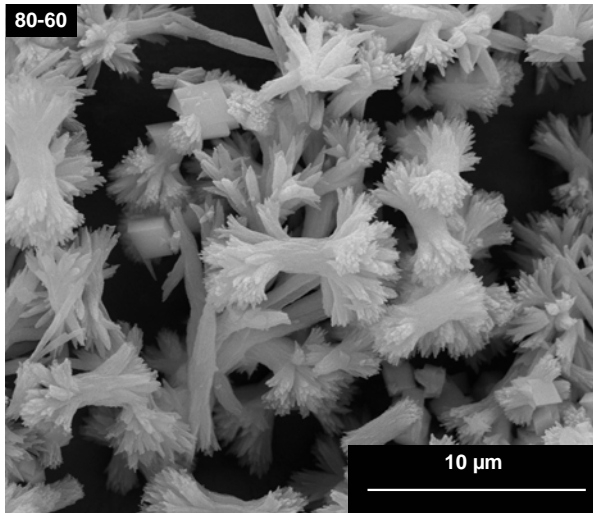


Abb. 4.2.4-27: REM-Bild von 80-60.

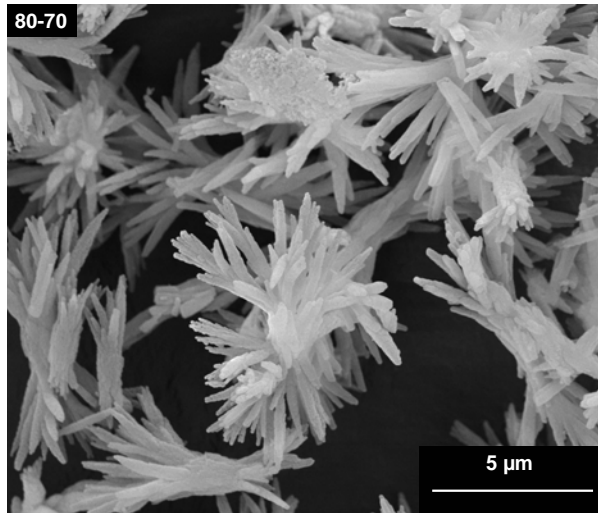


Abb. 4.2.4-28: REM-Bild von 80-70.

Teilweise kann man einige Aggregate des Aragonits als Mesokristalle identifizieren. Die Abbildung 4.2.4-29 zeigt ein Beispiel eines Aragonit-Mesokristalls.

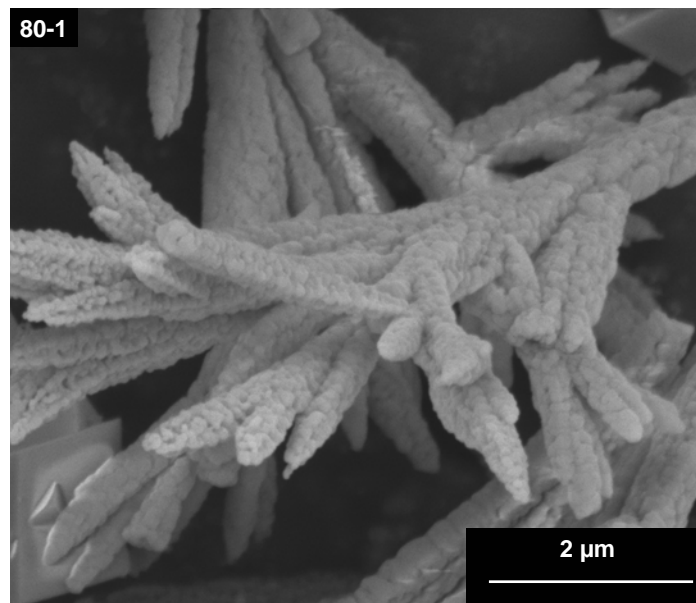


Abb. 4.2.4-29: Mesokristalle des Aragonits.

pH-Werte der Proben

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.2.4-3).

Tab. 4.2.4-3: pH-Werte der Proben der Fällungen bei 80 °C bei vollem Rührreaktor.

Temperatur / °C	pH
80-1	11,4
80-10	11,3
80-20	11,2
80-30	11,1
80-40	11,0
80-50	10,9
80-60	10,7
80-70	10,5

Die pH-Werte zeigen den Trend, dass mit steigender Temperatur der pH-Wert sinkt.

4.2.5 Diskussion der Ergebnisse der Temperaturexperimente

Bei den Fällungen bei 1 °C mit geöffnetem Rührreaktor ist im Röntgenpulverdiffraktogramm ein Trend erkennbar, dass mit steigender Temperatur der Phasenanteil des Vaterit steigt und der des Calcits sinkt. Dies ist eine nicht zu erwartende Entwicklung, da Vaterit eine metastabile Phase bei Temperaturen unterhalb 10 °C ist. Mit steigender Temperatur sollte die Phase thermodynamisch instabiler werden und sich kinetisch schneller in Calcit umwandeln. Es sind sogar geringe Mengen von amorphem Calciumcarbonat zu sehen. Eine Erklärung wäre die Löslichkeit. Die Löslichkeit des Calciumcarbonats sinkt mit steigender Temperatur. Wird nun die Temperatur abrupt erhöht, indem die Dispersion vom Sektor **a** in den Sektor **b** fließt, so wird Calciumcarbonat schnell präzipitieren. Durch die schnelle Fällung wäre Vaterit, bedingt durch die Morphologie, thermodynamisch die energetisch günstigste Phase bei der Kristallisation. Die REM-Bilder zeigen einen sehr interessanten Trend bei der Entwicklung der Morphologie des Vaterits. Bei niedrigen bis mittleren Temperaturen liegt dieser in einer kugelförmigen Morphologie vor. Diese Morphologie wurde von Tang et al. 2007 durch Zugabe einer PSS-Lösung, die eine Konzentration von 0,2 g L⁻¹ aufwies, erzeugt.^[193] Bei mittleren Temperaturbereichen werden die kugelförmigen Partikel linsenförmig. Ab 60 °C im Sektor b werden diese linsenförmigen Aggregate blättrig-schichtartig. Diese blättrig-schichtartigen Aggregate wurden von Tang et al. durch Zugabe einer PSS-Lösung, die eine Konzentration von 2 g L⁻¹ aufwies, erzeugt.^[193] Bei Probe 1-10 sind Überstrukturen zu sehen. Hier lagern sich Nanokristallite geordnet zusammen und bilden einen größeren Kristall mit definierten Flächen und Kanten. Diese Kristalle nennt man Mesokristalle.^[194] Die Mesokristalle wurden von anderen Arbeitsgruppen durch Zugabe von Additiven^[193, 195-198] synthetisiert. Diese Additive, häufig Polymere, adsorbieren auf den Oberflächen der Nanokristalle. Diese organischen Moleküle stabilisieren die Partikel, indem sie die Partikel miteinander verbrücken. Tang et al. haben für ihre Kristallisation

der Überstrukturen mit PSS eine schematische Darstellung entwickelt, die in Abbildung 4.2.5-1 dargestellt ist.^[193]

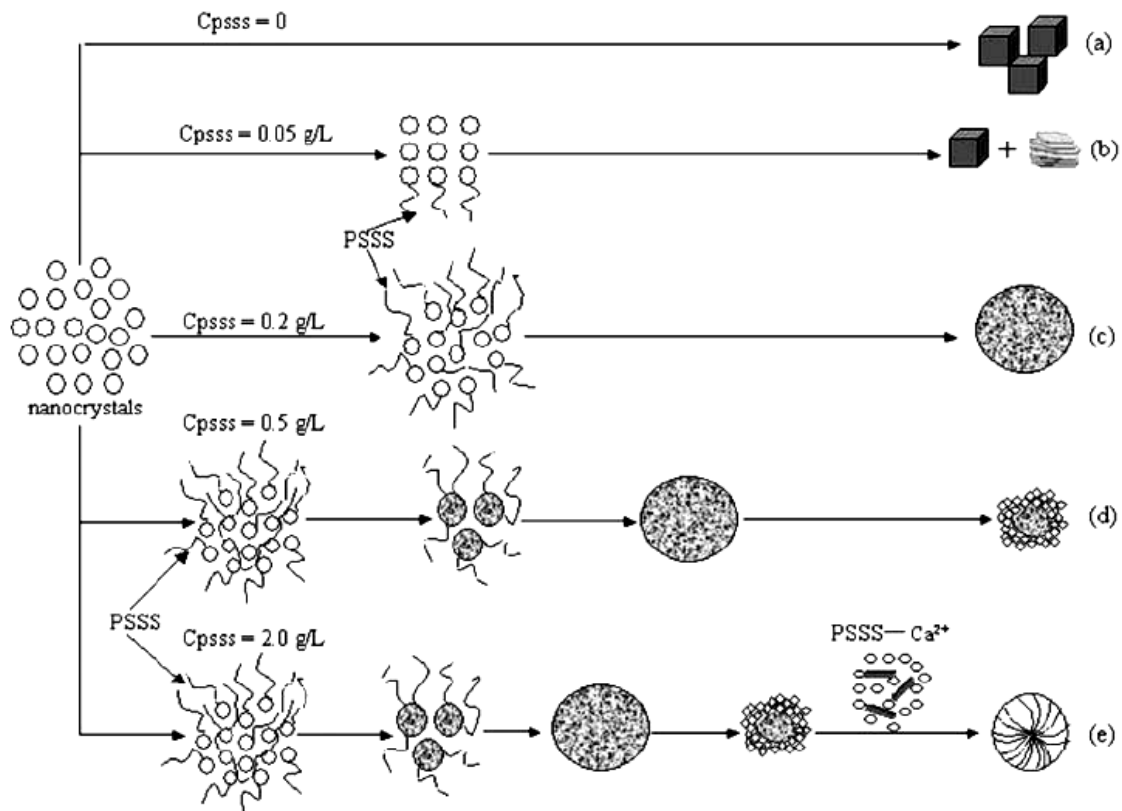


Abb. 4.2.5-1: Schematische Darstellung der Kristallisation der Calciumcarbonat-Superstructures durch Zugabe von PSS mit unterschiedlichen Konzentrationen.^[193]

Wei et al. haben Überstrukturen durch stundenlange Kristallisation von Calciumcarbonat an der Grenzfläche Luft-Wasser erzeugt.^[199] Im Weiteren kann man bei der Probe 1-20 Umwandlungsmorphologien von Vaterit in Calcit sehen. Hier ist noch makroskopisch die kugelförmige Morphologie des Vaterits vorhanden. Bei näherer Betrachtung bestehen die Aggregate jedoch aus vielen kleinen Calcitrhomboedern, die eine Größe von 200 bis 300 nm aufweisen. Die Fällungen bei 40 °C und geöffnetem Rührreaktor zeigen bei den Diffraktogrammen einen ähnlichen Trend wie die Röntgenpulverdiffraktogramme der 1 °C-Fällungen. Bei der Probe 40-1 ist Calcit die Hauptphase ohne eine Nebenphase. Mit steigender Temperatur sinkt der Gehalt des Calcits, wohingegen der Gehalt des Vaterits steigt. Dieser Trend gilt bis zur

4. Fällungsexperimente

Probe 40-50. Bei höheren Temperaturen steigt der Gehalt des Calcits wieder leicht an und bei 40-80 kristallisiert zusätzlich Aragonit. Die Partikel des Vaterits zeigen wieder zwei verschiedene Morphologien abhängig von der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen sind kugelige Aggregate vorhanden, wohingegen ab der Probe 40-50 die blättrigen-schichtartigen Aggregate auftreten. Eine weitere Besonderheit dieser Fällungsserie sind die kleinen Kristallite, die eine kubische oder teilweise tetragonale Morphologie aufweisen. Da diese Morphologie keiner typischen Morphologie der sowohl wasserfreien polymorphen als auch der pseudopolymorphen Phasen des Calciumcarbonats entspricht, wurde zunächst vermutet, dass diese Kristallite Trocknungsartefakte anderer Phasen sein könnten. Zur Überprüfung dieser These wurde ein EDX-Spektrum gemessen. Dieses Spektrum zeigt Signale von Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Das Kohlenstoffsignal ist erhöht, da der Elektronenstrahl durch die Probe auch in den Fixierklebestreifen eindrang, da die Kristallite eine sehr kleine Größe aufweisen. Somit wurden auch Signale des Klebestreifens mitgemessen. Es muss sich tatsächlich hier um CaCO_3 -Kristallite handeln.

Bei der Fällungsserie bei 80 °C und geöffnetem Rührreaktor ist die Probe 80-10 sehr interessant. Dieses Diffraktogramm zeigt Vaterit, der in den anderen Proben nicht vorkommt. Bei diesen Bedingungen muss der Rekristallisationsprozess zur Umwandlung des Vaterits in eine stabilere Phase kinetisch gehemmt sein. Auf diese Besonderheit im Kristallisationsverhalten wird später noch eingegangen. Ein REM-Bild der Probe 80-60 zeigt auch eine Überstruktur. Hier bilden viele Nanokristalle mit einer Größe von etwa 100 nm die nadelförmige Morphologie des Aragonits. Das zeigt, dass die Bildung von Mesokristallen nicht auf niedrigen Temperaturen beschränkt ist, sondern bei verschiedenen Bedingungen vorkommen kann.

Bei der Fällungsserie bei 1 °C und halbvollen Rührreaktor zeigen die Diffraktogramme einen ähnlichen Trend wie bei der 1 °C-Serie und geöffneten Rührreaktor. Vaterit wird bei mittleren und höheren Temperaturen stabilisiert.

4. Fällungsexperimente

Das REM-Bild 1-10 zeigt die säulenartige Verwachsung von Calcit. Diese Verwachsungsmorphologie wurde von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben, allerdings wurden die Morphologien mit Additiven erzeugt. Sindhu et al. mischten zu den Calcium- und Carbonateduktlösungen auch $\text{CdCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Das Cadmium substituiert das Calcium im Calciumcarbonat und es bildet sich ein Mischkristall, der diese besonderen Verwachsungen zeigt.^[200] Qi et al. gaben zu den Eduktlösungen eine PEO-b-PMMA-CTAB-Lösung hinzu und kristallisierten unter anderem diese säulenartige Struktur.^[196] In dieser Serie lässt sich auch der temperaturabhängige Trend der Vateritmorphologie nachvollziehen. Zusätzlich zu den blättrig-schichtartigen Aggregaten treten auch rosettenartige Partikel auf.

Die Fällungsserie bei 40 °C und halbvollen Rührreaktor zeigt den gleichen Trend in den Diffraktogrammen wie die Serie bei 1 °C und geöffneten Rührreaktor. Hier tritt eine Zwischenstufe bei der Vateritmorphologie auf. Hier sind linsenförmige Aggregate zu sehen, die allerdings noch nicht die blättrigen Schichten zeigen. Außerdem sind hier auch die kleinen Kristallite vorhanden, allerdings nicht so zahlreich wie bei den vorherigen 1 °C-Proben. Dies ist mit der Ostwald-Reifung zu erklären. Durch die höhere Verweilzeit im Rührreaktor lösen sich kleinere Kristalle auf und die größeren Aggregate wachsen weiter. So könnte die Größe einiger Kristallite unter dem kritischen Radius gelegen haben, so dass diese sich aufgelöst haben. Hier ist auch wieder der Trend der Morphologieänderung des Vaterits zu erkennen. Hier treten auch die linsenförmigen Übergangsstrukturen auf, hier schon bei der Probe 40-20.

Die Diffraktogramme der Fällungsserie bei 80 °C und halbvollen Rührreaktor zeigen einen ähnlichen Trend. Hier findet eine Stabilisierung des Vaterits allerdings erst bei der Probe 80-30 statt. Damit findet die Stabilisierung jetzt 20 K höher als vorher statt. Dieser Trend ist ungewöhnlich. Es liegen unterschiedliche Temperaturen, Verweilzeiten, pH-Werte und Morphologien vor. Bei halbvollem Rührreaktor sinkt der Phasengehalt des Calcits mit

4. Fällungsexperimente

steigender Temperatur, bei geöffnetem Reaktor verläuft dieser Trend umgekehrt mit steigender Temperatur. Die Stabilisierung muss mit den Rekristallisationsvorgängen des Calcits zu tun haben. Denkbar wäre, dass die Bildungsenthalpien von den Rekristallisationsvorgängen beeinflusst werden.

Bei der Fällungsserie bei 1 °C und geschlossenem Rührreaktor liegt Vaterit bei der Probe 1-50 phasenrein vor. Diese Bedingungen könnten genutzt werden, um Vaterit phasenrein zu synthetisieren. Die REM-Bilder zeigen bei der Probe 1-10 wieder eine Überstruktur. Hier bilden Nanopartikel strangartige Strukturen, die sich zu einem Mesokristall zusammenlagern. Im Allgemeinen ist auffällig, dass alle 1-10-Proben besondere Morphologien enthalten. Bei der Probe 1-20 sieht man eine Umwandlungsstruktur eines Somatoidkristalls. Außerdem treten bei höheren Temperaturen (ab der Probe 1-50) rosettenartige Strukturen auf.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Fällungen bei 40 °C mit geschlossenem Rührreaktor entsprechen den vorherigen 40 °C-Serien. Hier sind keine besonderen Strukturen vorhanden. Die temperaturabhängigen Morphologien des Vaterits sind zu erkennen.

Die Fällungsserie bei 80 °C mit geschlossenem Rührreaktor zeigt bei keiner Temperatur die Stabilisierung des Vaterits. Hier sind auch keine extremen Rekristallisationsvorgänge des Calcits zu beobachten. Die Probe 80-1 zeigt eine Überstruktur, wo mehrere Nanokristallite einen nadelförmigen Mesokristall bilden.

Das Gesamtergebnis dieser Untersuchungen zeigt, dass die Bildung von Mesokristallen ohne Additive oder tagelanger Kristallisation möglich ist. Die Kristallisation dieser Mesokristalle verlief bei unterschiedlichen Bedingungen. So ist die Bildung dieser Kristalle nicht von bestimmten Variablen abhängig, sondern wahrscheinlich ein gängiger Wachstumsmechanismus bei der Bildung größerer Kristallite durch Agglomeration von Nanokristalliten und bildet eine neue Wachstumstheorie neben den klassischen Wachstumstheorien.

Bisher wurden Mesokristalle nur mit Additiven erzeugt. So erzeugten Rudloff et al. mit der Kitano-Methode^[129] Überstrukturen mithilfe von Block-Copolymeren. Hier war ein wichtiger Faktor, neben den funktionalen Gruppen der Block-Copolymere, die Oberflächenspannung. So hat die Oberflächenspannung auch einen Einfluss auf die Bildung von Überstrukturen, indem sie die Größe der Kristallite beschränkt. Somit entstehen Nanokristallite, die die Mesokristalle bilden.^[201] Der Einfluss der Oberflächenspannung kann bei den Temperaturmessungen nicht sehr hoch sein, da die Oberflächenspannung temperaturabhängig ist. Mit steigender Temperatur sinkt die Oberflächenspannung. Es konnten Überstrukturen sowohl bei den 1 °C-Fällungen als auch bei den 80 °C-Fällungen mit geöffnetem Rührreaktor erzeugt werden. Der Einfluss von PSS als Additiv bei der Kristallisation von Calciumcarbonat wird in der Literatur häufig beschrieben. So beeinflusst die Konzentration der PSS-Lösung die Morphologie der Calciumcarbonat-Kristalle.^[193, 202] Die Konzentrationen der Eduktlösungen haben allerdings auch einen Einfluss auf die Morphologie. So untersuchten Wang et al. den Einfluss der Calcium-Konzentration der Eduktlösung bei konstanter Konzentration der PSS-Lösung auf die Kristallisation von Calciumcarbonat-Kristalliten.^[202] So wurde herausgestellt, dass nicht allein die funktionellen Gruppen der Additive für die Bildung von Mesokristallen verantwortlich sind. Yu et al entdeckten, dass die Precursorphase einen Einfluss auf die Morphologie hat. So haben die Polymere ähnlich wie bei der Biomineralisation unterschiedliche Einflüsse auf unterschiedlichen Flächen. Der Habitus der Precursorphase bestimmt die Morphologie des Mesokristalls.^[203] Auch Nassif et al. untersuchten den Einfluss einer Precursorphase. Diese Precursorphase ist hier ACC. Hier wird die Bildung von Aragonit-Mesokristallen durch eine mesokopische Umwandlung von ACC erklärt.^[204] Auch Xu et al. bestätigen die Bedeutung von ACC bei der Bildung von Hohlkugeln von Calciumcarbonat.^[198] Für die Bildung von Mesokristallen wurden verschiedene Wachstumsmodelle für unterschiedliche Additive und

4. Fällungsexperimente

Morphologien des Calciumcarbonats entwickelt.^[193, 203, 205] Diese Modelle erklären nur die Bildung von Mesokristalle unter Einfluss von Additiven. Es existieren noch keine Wachstumsmodelle von Mesokristallen ohne Additive, da dieses Wachstum ohne Additive bisher noch nicht beobachtet wurde. Es scheint, dass das ACC der wichtigste Faktor bei der Bildung der Mesokristalle darstellt. Es sind keine Additive vorhanden, deren funktionelle Gruppen die Morphologie beeinflussen kann. Die Konzentrationen der Eduktlösungen sind bei der 1 °C- und der 80 °C-Fällungsserie unterschiedlich und bei beiden Serien wurden Mesokristalle gebildet. So ist ACC die einzige Variable, die in beiden Fällungsserien vorkommt.

Weiterhin interessant ist die temperaturabhängige Morphologie des Vaterits. Bei niedrigen Temperaturen liegen kugelförmige Aggregate vor, wohingegen bei hohen Temperaturen die Morphologie blättrig-schichtartig wird. Bei der 40 °C-Serie sind noch linsenförmige Übergangsstrukturen zu sehen.